



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08G 59/40, C09D 163/00, 4/00, C08J 5/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/20674</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04660</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月15日 (15.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/285295 1997年10月17日 (17.10.97) JP 特願平10/283867 1998年10月6日 (06.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 林 宣也 (HAYASHI, Noriya) [JP/JP] 林 俊一 (HAYASHI, Shunichi) [JP/JP] 〒453-8515 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社 名古屋研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 奥山尚男, 外 (OKUYAMA, Hisao et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビル8階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, KR, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: NOVEL RESIN-CURING PROCESS ENABLING THE ACTINIC RADIATION CURE OF RESINS CONTAINING SHIELDINGS AGAINST ACTINIC RADIATIONS; COMPOSITION FOR THE PROCESS, MOLDINGS, AND MOLDING PROCESS</p> <p>(54) 発明の名称 エネルギー線遮蔽物含有樹脂のエネルギー線硬化を可能にする新規樹脂硬化方法とその組成物、成形物、及び成形方法</p> <p>(57) Abstract A process enabling the complete cure of resin compositions highly shielded against actinic radiations, e.g., carbon fiber-reinforced plastics (CFRP), merely by irradiation with UV, which process involves the use of a specific photopolymerization initiator system (i.e., a reaction catalyst system) comprising at least two components. On irradiating a resin composition with an actinic radiation represented by UV according to this process, a first energy different from the energy from the actinic radiation spontaneously generates in the resin, and the first energy continuously causes the generation of a second energy of the same kind as that of the first energy, whereby the resin composition can be cured by the first and second energies or by both the energies and an energy from the actinic radiation, independently of whether the resin composition contains shieldings against the actinic radiation or not.</p>		

(57)要約

例えば炭素繊維強化複合材（CFRP）のようなエネルギー線の遮蔽性が高い樹脂組成物系に特定の少なくとも二成分からなる光重合開始剤系（反応触媒系）を存在させることによりUVを照射するだけで該樹脂組成物を完全に硬化させることを目的とする。UVに代表されるエネルギー線を樹脂組成物に照射する際、エネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを樹脂内部に自己発生させ、更に自己発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは第1と第2エネルギーとエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる樹脂硬化方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	CN	中国	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CI	コートジボアール	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CN	中国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国	RU	ロシア		
EE	エストニア	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
		LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明細書

エネルギー線遮蔽物含有樹脂のエネルギー線硬化を可能にする新規樹脂硬化方法とその組成物、成形物、及び成形方法

技術分野

UV（紫外線）、EB（電子線）、赤外線、X線、可視光線、アルゴンやCO₂やエキシマ等のレーザー、太陽光線、放射や輻射等の熱線等のエネルギー線や熱等のエネルギーを用いて樹脂を迅速に硬化させる樹脂硬化方法、またはこの方法による硬化を可能にする重合開始剤や組成物、成形物およびその製造方法、製造装置に関する。

特に、エネルギー線が樹脂により減衰若しくは吸収され、硬化作用の低下が著しく深部の硬化が不可能な厚肉樹脂の成形、あるいは強度増加の為炭素繊維や金属繊維やガラス繊維等の充填材（ファイラー）または金属質のインサート材等を補強材に用いる樹脂の成形方法であって、結果的にこれら補強材によりエネルギー線が遮蔽される為陰部の硬化が不完全な樹脂の硬化方法、この硬化を可能にする重合開始剤や組成物、成形物及びその製造方法、製造装置に関する。

本発明は、エネルギー線の遮蔽性が極めて高い物質（例えば、カーボン、炭素繊維（CF）、金属、その他無機フィラー）が内在する樹脂系（例えば、炭素繊維強化複合材（CFRP）、カーボン／金属／無機含有樹脂）においても、エネルギー線硬化を可能にする新規樹脂硬化方法とその組成物、成形物、及び製造方法に関する。

また、本発明は前述の樹脂硬化方法における新規な樹脂硬化機構を可能にする組成物をマトリクス樹脂とし、かかる樹脂を強化繊維（例えばCF）に含浸させた後、UVに代表されるエネルギー線にて硬化させる繊維強化複合材料（FRP）の製造方法に関する。

上記硬化方法、そのための組成物、成形物及び成形方法は、繊維又は充填材の

UV遮蔽性の有無や長さ、大きさ、形状に関係なく有効であり、利用分野も複合材の他に接着剤や封止材、ワニス、塗料、コーティング材、インキ、トナー等の分野に適用可能である。

背景技術

近年、UV硬化樹脂に代表されるエネルギー線硬化樹脂は様々な分野・用途に使用されているが、かかる樹脂は一定量以上のエネルギー線が照射された部位のみを硬化するという特徴を有する。一方、UVに代表されるエネルギー線は、樹脂を透過する過程で減衰するので樹脂の深部まで到達し難いか、あるいはエネルギー線と同等の波長を吸収する物質等によって減衰や吸収が大きい等の特徴を有する。従って光硬化樹脂は、エネルギー線の到達する表層数 μm ～ mm のみしか硬化せず、深部は未硬化のため厚肉材への適用が困難か又は不可能という問題や、エネルギー線の透過障害となるフィラー等を含有する樹脂の場合、容易に硬化障害が発生し硬化不能に陥るという問題を有し、利用範囲もフォトリソ、コーティング、塗料、接着剤、ワニス等の分野が中心であった。

かかる問題点の解決策の代表的な例としては、高UV硬化性樹脂（三菱レイヨン株式会社、活性エネルギー線硬化性組成物、特開平8-283388号公報）やUV・加熱併用硬化型樹脂（旭電化工業株式会社：オプトマーKSシリーズ、日立化成工業株式会社：ラデキュア、東洋紡績：UE樹脂、特公昭61-38023号公報等）等がある。しかし、高UV硬化性樹脂は、フィラー等によりエネルギー線がブロックされた場合硬化不能に陥るという問題点は依然として残る。またUV照射後加熱するUV・加熱併用型樹脂は、エネルギー線による硬化能力は従来の光硬化樹脂レベルであり、厚肉硬化やフィラー含有硬化の問題点は何等解決されておらず、かかる問題点には光硬化後（表層のみ）に行う加熱による熱硬化で対応しており、かかる問題点を解決できていないのが現状である。

もし上述のエネルギー線遮蔽性物質を含有したりエネルギー線の減衰、吸収が大きい厚肉の樹脂を迅速に硬化出来る技術が確立できた場合、従来利用分野だけでなく、かかる光硬化樹脂の問題点によりこれまで適用不可能だった様々な他分野への適用が可能であるが、その1つとしてFRP、特にCFRPマトリクス樹脂への適用が挙げられる。

従来FRPには種々の加工方法や製造方法が用いられているが、マトリクス樹脂としては熱硬化性あるいは熱可塑性樹脂が大部分を占める。FRP特にCFRPを成形する場合の問題点としては、温度制御が複雑で硬化に長時間を要するため加工コストが高いこと、大型FRPを硬化させる際には大型の加熱炉を必要とすること、常温下で短時間に硬化可能な樹脂の場合は成形に長時間を要する大型FRPに使用できないこと、樹脂粘度の温度変化により樹脂含浸状態が変化し、成形が困難であること、残留溶剤により樹脂硬化時にボイドが発生し成形品の品質が低下すること等がある。

最近、かかる問題点の解決策としてマトリクス樹脂への光硬化樹脂の利用が注目されている。かかるマトリクス樹脂硬化方法の代表的な例としては、特にロックタイトコーポレイションのUV硬化と加熱硬化を併用したフィラメントワインディング成形法（ロックタイトコーポレイション、繊維／樹脂組成物及びその調製法、特表平7-507836号公報）を挙げることができる。しかし、かかる組成物を用いたFRPの成形法は、樹脂を含浸した未硬化のFRPにUVを照射して表面を硬化並びに内部を極度に増粘（ゲル化）させ、形状並びに含浸状態の保持をある程度可能とさせた後、加熱により完全に硬化させるものである。従って従来の熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂による製造方法と比較して樹脂粘度の温度変化が極めて微小で且つ含浸後のハンドリングが容易であるが、完全硬化には加熱硬化過程が必要であるため、加熱硬化に要する光熱費や作業時間等による加工コストの問題や硬化完了に長時間を要する問題、更に大型FRPの成形には大型の加熱炉が必要な点などは未解決である。

発明の開示

そこで、本発明者らは、上記した従来のエネルギー線硬化樹脂の欠点及びFRP特にCFRPの欠点に鑑み、エネルギー線遮蔽物質（エネルギー線を遮蔽する物質）含有厚肉樹脂のエネルギー線硬化、及びFRP、特にCFRPのエネルギー線硬化について鋭意研究した結果、本発明に到達したものである。その目的とするところは、エネルギー線の遮蔽性が極めて高い物質、例えばカーボン、炭素繊維（CF）、金属、その他無機フィラー等を包含する樹脂系、例えば炭素繊維強化複合材（CFRP）、カーボン／金属物／無機物含有樹脂等においても、エ

エネルギー線硬化を可能にする新規樹脂硬化方法とその組成物、成形物、及び成形方法を提供することである。

本発明の他の目的は、例えば炭素繊維強化複合材（CFRP）のようなエネルギー線の遮蔽性が高い樹脂組成物に特定の少なくとも二成分（二元以上の系）からなる光重合開始剤（反応触媒系）を存在させることによりUVやEB等エネルギー線を照射するだけで陰部や深部まで該樹脂組成物を完全に硬化させることにある。

上記の目的は、下記に要約する各発明によって効果的に達成することができる。

（１）エネルギーを樹脂組成物に付与する際、外在するエネルギー源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを樹脂内部に自己発生させ、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

（２）エネルギーを樹脂組成物に付与する際、外在するエネルギー源からのエネルギーとは別のある種の第１エネルギーを樹脂内部に自己発生させ、更に自己発生した第１エネルギーにより連続的に同種の第２エネルギーを発生させ、該第１と第２エネルギー若しくは該第１と第２エネルギーと該外在するエネルギー源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

（３）エネルギー線を樹脂組成物に照射する際、外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを樹脂内部に自己発生させ、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

（４）エネルギー線を樹脂組成物に照射する際、外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第１エネルギーを樹脂内部に自己発生させ、更に自己発生した第１エネルギーにより連続的に同種の第２エネルギーを発生させ、該第１と第２エネルギー若しくは該第１と第２エネルギーと外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

（５）上記（３）に記載されている発生エネルギーとして、樹脂内部に熱エネルギーを自己発生させ、樹脂組成物中のエネルギー線を遮蔽する遮蔽物質（以下

「エネルギー線遮蔽物質」という。)の有無に関わらず、該熱エネルギー若しくは該熱エネルギーと外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

(6) 上記(4)に記載されている発生エネルギーとして、樹脂内部に第1熱エネルギーを自己発生させ、更に発生した第1熱エネルギーにより連続的に第2熱エネルギーを発生させ、樹脂組成物中のエネルギー線遮蔽物質の有無に関わらず、該第1と第2熱エネルギー若しくは該第1と第2熱エネルギーと外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

(7) 上記(5)に記載されている樹脂内部の自己発生熱エネルギーとして、外在するエネルギー線により樹脂組成物が硬化する際の硬化反応熱を積極的に発生させ、樹脂組成中のエネルギー線遮蔽性物質の有無に関わらず、該反応熱エネルギー若しくは該反応熱エネルギーと外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

(8) 上記(6)に記載されている樹脂内部の自己発生第1熱エネルギーとして、エネルギー線により樹脂組成物が硬化する際の硬化反応熱を積極的に発生させ、また連続して発生させる第2熱エネルギーとして、該硬化反応熱により更に連鎖反应的に硬化反応させることで連続して硬化反応熱を発生させ、樹脂組成物中のエネルギー線遮蔽性物質の有無に関わらず、第1と第2反応熱エネルギー若しくは第1と第2反応熱エネルギーとエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

(9) 上記(1)ないし(8)のいずれかに記載されている硬化反応の際、外在するエネルギー源及びエネルギー線源からのエネルギー及びエネルギー線や反応熱によって硬化を起こさせたり硬化反応をしやすいするために、カチオン、ラジカル及びアニオンから選ばれる少なくとも一種を利用することを特徴とする樹脂硬化方法。

(10) 上記(9)に記載されている樹脂硬化方法において、エネルギー線を樹脂組成物に照射する際、樹脂内部にカチオンとエネルギー線により樹脂組成物が硬化する際の第1硬化反応熱を積極的に発生させ、且つカチオンと該第1硬化

反応熱により更に連鎖反応的に樹脂組成物を硬化反応させて連続してカチオンと第2硬化反応熱を発生させ、樹脂組成中のエネルギー線遮蔽性物質の有無に関わらず、該第1と第2反応熱エネルギーとカチオン、若しくは該第1と第2反応熱エネルギーとカチオンとエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

(11) 上記(1)ないし(10)のいずれかに記載される樹脂硬化方法において、予め樹脂組成物を硬化しない温度範囲で加温することでより硬化しやすくすることを特徴とする樹脂硬化方法。

(12) 上記(1)ないし(11)のいずれかに記載される樹脂硬化方法に重合開始剤を用いる樹脂硬化方法。

(13) 上記(1)ないし(12)のいずれかに記載される樹脂硬化方法を可能とする組成物を熱で硬化を開始させるか、熱で硬化させることを特徴とする樹脂硬化方法。

(14) 上記(13)に記載される樹脂硬化方法を可能とする重合開始剤であって、光重合開始剤と、光と熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤とを成分とする少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

(15) 上記(14)に記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤のうち、光・熱重合開始剤として熱に対する重合開始作用が高い光・熱重合開始剤を用いる少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

(16) 上記(14)又は(15)に記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤の少なくとも一種と、熱重合開始剤を成分とする少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

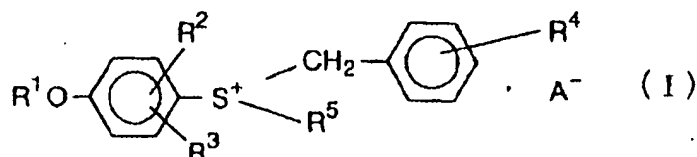
(17) 上記(14)ないし(16)のいずれかに記載されてる少なくとも二成分からなる光重合開始剤で、主にラジカル系又は全てラジカル系からなる光重合開始剤。

(18) 上記(14)ないし(16)のいずれかに記載される少なくとも二成分からなる光重合開始剤で、主にアニオン系又は全てアニオン系からなる光重合開始剤。

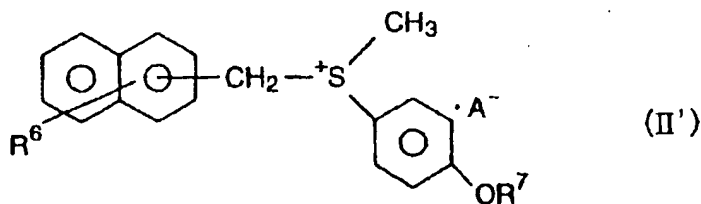
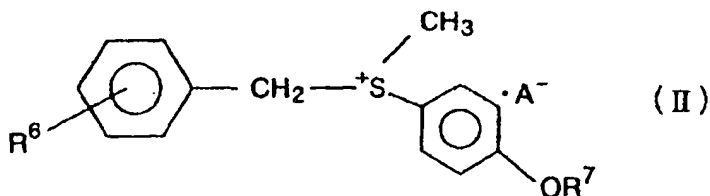
(19) 上記(14)ないし(16)のいずれかに記載される少なくとも二成

分からなる光重合開始剤で、主にカチオン系又は全てカチオン系からなる光重合開始剤。

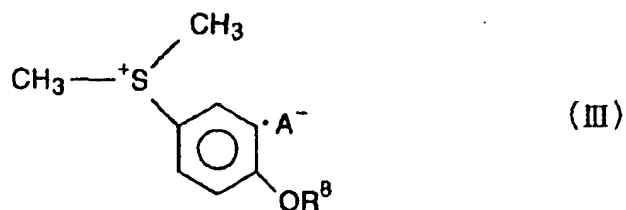
(20) 上記(19)に記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤のうち、光重合開始剤にはジアゾニウム塩タイプ、ヨードニウム塩タイプ、ピリジニウム塩タイプ、ホスホニウム塩タイプ、スルホニウム塩タイプ、鉄-アレン化合物タイプ及びスルホン酸エステルタイプの少なくとも一種と、光・熱重合開始剤には下記の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)及び(VII)で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種を含む少なくとも二成分からなる光重合開始剤。



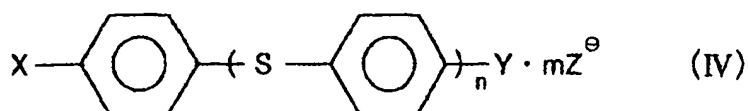
(一般式(I)中、R¹は水素、メチル基、アセチル基、メトキシカルボニル基を、R²、R³は独立して水素、ハロゲン、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを、R⁴は水素、ハロゲン、メトキシ基を、R⁵は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。Aは、SbF₆、PF₆、AsF₆、BF₄を示す。)



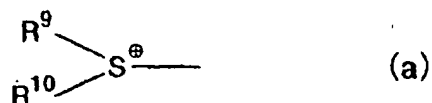
(一般式(II)又は(II')中、R⁶は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、メチル基、R⁷は水素原子、CH₃CO、CH₃OCO、AはSbF₆、PF₆、BF₆、AsF₆である。)



(一般式(III)中、 R^8 は水素原子、 CH_3CO 、 CH_3OCO 、 A は SbF_6 、 PF_6 、 BF_6 、 AsF_6 、 CH_3SO_4 を表す。)



一般式(IV)中、 X は、一般式



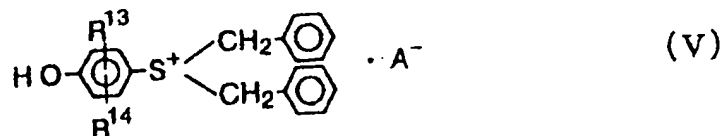
〔式(a)中、 R^9 は炭素原子数1～18の脂肪族基、 R^{10} は炭素原子数1～18の脂肪族基又は炭素原子数6～18の置換又は非置換の芳香族基であり、 R^9 と R^{10} は互いに結合して環を形成してもよい〕で示されるスルホニオ基を表し、
一般式(IV)中、 Y は、一般式



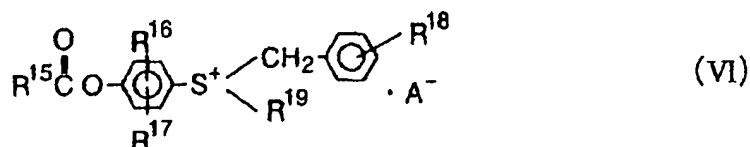
〔式(b)において、 R^{11} は炭素原子数1～18の脂肪族基、 R^{12} は炭素原子数1～18の脂肪族基又は炭素原子数6～18の置換又は非置換の芳香族基であり、 R^{11} と R^{12} は互いに結合して環を形成してもよい〕で示されるスルホニオ基であるか、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、炭素原子数1～18の脂肪族基又は炭素原子数6～18の置換又は非置換のフェニル基、フェノキシ基又はチオフェノキシ基である。

式(IV)中、 n 、 m はそれぞれ独立に1ないし2の整数であり、 Z は式 $\text{MQ}_{1-(\text{ZL})}$ 又は $\text{MQ}_{1-(\text{ZL}-1)}\text{OH}$ (M は B 、 P 、 As 又は Sb であり、 Q はハロゲン原子、

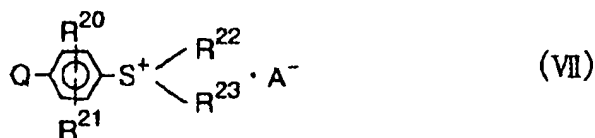
1 (11)は4又は6である。)で示される陰イオンである。



(一般式(V)中、 R^{13} 、 R^{14} は独立して水素、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを示し、Aは、 SbF_6 、 PF_6 、 AsF_6 を示す。)



(一般式(VI)中、 R^{15} はエトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、クロルメチル基、ジクロルメチル基、トリクロルメチル基、トリフルオロメチル基のいずれかを、 R^{16} 、 R^{17} は独立して水素、ハロゲン、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを、 R^{18} は水素、メチル基、メトキシ基、ハロゲンのいずれかを、 R^{19} は水素、メチル基、メトキシ基、ハロゲンのいずれかを、 R^{20} は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。Aは SbF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 AsF_6 を示す。)

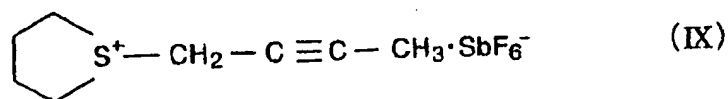
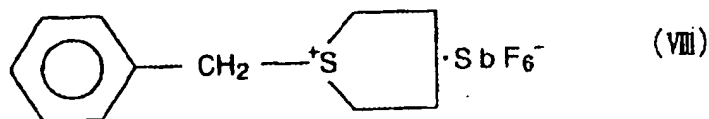


(一般式(VII)中、Qはメトキシカルボニルオキシ基、アセトキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、ジメチルアミノ基を、 R^{20} 、 R^{21} は独立して水素、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを、 R^{22} 、 R^{23} は独立して炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを示す。Aは、 SbF_6 、 PF_6 、 AsF_6 、 BF_4 を示す。)

(21) 上記(20)に記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤のうち、光重合開始剤にはアリール系スルホニウム塩タイプ、光・熱重合開始剤には一般式(I)、(II)又は(III)、で示されるスルホニウム塩タイプの少な

くとも一種を含む少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

(22) 上記(19)ないし(21)のいずれかに記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤の少なくとも一種と、熱重合開始剤として化学式(VIII)及び(IX)の少なくとも一種とを含む少なくとも二成分からなる光重合開始剤。



(23) 上記(1)ないし(13)のいずれかに記載されている硬化方法を可能とする組成物であって、エネルギー線にかかる組成物に照射する際、エネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを該組成物内部に自己発生させるか、若しくは、エネルギー線にかかる組成物に照射する際、エネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを該組成物内部に自己発生させ、更に発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させることのできる組成物。

(24) 上記(23)に記載の組成物のうち、光重合開始剤及び光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーを含む組成物。

(25) 上記(23)又は(24)に記載されている組成物のうち、必須成分として上記(14)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含む組成物。

(26) 上記(25)に記載されている組成物のうち、必須成分として上記(19)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤のいずれかとカチオン系光重合性オリゴマー若しくはカチオン系光重合性モノマーからなる樹脂組成物。

(27) 上記(26)に記載されている樹脂組成物のうち、カチオン系光重合オリゴマー若しくはカチオン系光重合性モノマーとして光重合性エポキシオリゴ

マー若しくは光重合性エポキシモノマーを用いる樹脂組成物。

(28) 上記(27)に記載されている樹脂組成物のうち、光重合性エポキシオリゴマー若しくは光重合性エポキシモノマーとして光重合性脂環式エポキシオリゴマーや光重合性脂環式エポキシモノマーを用いる樹脂組成物。

(29) 上記(28)に記載されている樹脂組成物のうち、光重合性脂環式エポキシモノマーとして3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを用いた樹脂組成物。

(30) 上記(25)ないし(29)のいずれかに記載されている組成物のうち、光重合性樹脂成分(光重合性のオリゴマー若しくはモノマー)100重量部に対し、少なくとも二成分からなる光重合開始剤0.5~6.0重量部を含有し、且つ該少なくとも二成分からなる光重合開始剤を構成する光・熱重合開始剤/光重合開始剤の重量比が1~4である樹脂組成物。

(31) 上記(30)に記載されている樹脂組成物のうち、上記(20)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤と、上記(26)ないし(29)のいずれかに記載される光重合性樹脂成分からなる樹脂組成物。

(32) 上記(23)ないし(31)のいずれかに記載されている組成物がエネルギー線遮蔽性物質、各種フィラー、有機成分の少なくとも一種を含有する組成物。

(33) 上記(23)ないし(32)のいずれかに記載されている組成物に光増感剤、反応性希釈剤及び光鋭感剤の少なくとも一種を加えた組成物。

(34) 上記(1)ないし(13)のいずれかに記載された方法によって硬化した硬化生成物。

(35) 上記(4)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含む組成物を成形してなる成形体。

(36) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載された組成物を成形してなる成形体。

(37) 上記(1)ないし(13)のいずれかに記載されている樹脂硬化方法を可能とする組成物を含有する成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合

材料、その他複合材料、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材、インキ又はトナー。

(38) 上記(14)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分よりなる光重合開始剤を含有する成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材、インキ又はトナー。

(39) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物を含有する成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材、インキ又はトナー。

(40) 上記(1)ないし(13)のいずれかに記載されている樹脂硬化方法を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

(41) 上記(1)ないし(13)のいずれかに記載されている硬化方法を可能にする組成物を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

(42) 上記(14)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分よりなる光重合開始剤を含有する組成物を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

(43) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

(44) 上記(40)ないし(43)のいずれかに記載されている繊維強化複合材料又は炭素繊維強化複合材料の製造方法において、ハンドレイアップ、スプレーアップ、フィラメントワインディング、テープワインディング、ロールワイ

ンディング、引き抜き成形及びロールプレス連続成形の少なくとも一種を利用する製造方法。

(45) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物のいずれかを、強化繊維又は強化繊維クロス材に含浸させることを特徴とするプリプレグの製造方法。

(46) 上記(45)の製造方法により製造されたプリプレグを積層し、上記(1)ないし(13)のいずれかの硬化方法にて硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。

(47) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物を三次元織物に含浸させた後、上記(1)ないし(13)のいずれかの硬化方法にて硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。

(48) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物を繊維強化複合材料、建築物、製造物又は製造物の補修箇所に充填するか、或いは上記(45)の製造方法により製造されたプリプレグを繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修箇所に張り付けた後、上記(1)ないし(13)のいずれかの硬化方法にて硬化させる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修方法。

(49) 上記(45)の製造方法により製造されたプリプレグを繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強箇所に張り付けた後上記(1)ないし(13)の硬化方法のいずれかにて硬化させるか、或いは、上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物を用い、繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強箇所に強化繊維又はかかるクロス材をスプレーアップ又は刷毛塗りにて張り付け、上記(1)ないし(13)のいずれかの硬化方法にて硬化させる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強方法。

(50) 上記(40)ないし(49)のいずれかに記載されている方法において、繊維材料に炭素繊維を用いる方法。

(51) 上記(40)ないし(50)のいずれかに記載されている方法において、上記(20)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分よりなる光重合開始剤を組成中に含有している材料を用いる方法。

(52) 上記(40)ないし(50)のいずれかに記載されている方法において、上記(30)に記載されている組成物よりなる材料を用いる方法。

(53) 上記(40)ないし(50)のいずれかに記載されている方法において、上記(31)に記載されている組成物を用いる方法。

(54) 上記(40)ないし(43)のいずれかに記載された製造方法によって成形されてなる成形体。

(55) 上記(37)ないし(39)のいずれかに記載されているもののうち繊維強化複合材料又は炭素繊維強化複合材料。

(56) 上記(44)の方法により成形してなる成形物。

(57) 上記(45)の方法で製造されるプリプレグ。

(58) 上記(57)に記載されているプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

(59) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物を三次元織物に含浸させた後、硬化させてなる繊維強化複合材料。

(60) 上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物からなり、繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修箇所に充填するための補修用材料。

(61) 繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物又は製造物の補強用材料であって、上記(23)ないし(33)のいずれかに記載されている組成物からなる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強用材料。

(62) 上記(37)ないし(39)のいずれか又は(54)ないし(61)のいずれかに記載されている材料又は成形物において、繊維材料に炭素繊維を用いた材料又は成形物。

(63) 上記(37)ないし(39)のいずれか又は(54)ないし(62)のいずれかに記載されている材料又は成形物において、上記(20)ないし(22)のいずれかに記載されている少なくとも二成分よりなる光重合開始剤を組成中に含有している材料又は成形物。

(64) 上記(37)ないし(39)のいずれか又は(54)ないし(62)のいずれかに記載されている材料又は成形物において、上記(30)に記載され

ている組成物よりなる材料又は成形物。

(65) 上記(36)ないし(38)のいずれか又は(54)ないし(62)のいずれかに記載されている材料又は成形物において上記(30)に記載されている組成物よりなる材料又は成形物。

上記の本発明の方法において、特に(1)～(13)の方法でエネルギー、例えば熱エネルギーを樹脂内部に自己発生させ、または該発生したエネルギーによって連続してエネルギーを発生させて樹脂組成物の硬化を可能とするためには、具体的には重合反応触媒として光重合開始剤と光・熱重合開始剤を用いる少なくとも二成分の光重合開始剤系(反応触媒系)が上記硬化方法を可能にする。

すなわち本発明は更に要約すると、CFRP及びエネルギー線遮蔽性物質厚肉樹脂のエネルギー線硬化を可能にする新規樹脂硬化機構とかかる硬化機構を可能にする少なくとも二成分からなる光重合開始剤系(反応触媒系)とそれを含む組成物を特徴とし、特に光重合開始剤にジアゾニウム塩タイプ、ヨードニウム塩タイプ、ピリジニウム塩タイプ、ホスホニウム塩タイプ、スルホニウム塩タイプ、鉄-アレン化合物タイプ、スルホン酸エステルタイプの少なくとも一種と、光・熱重合開始剤には一般式(I)ないし(VII)で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種を含む少なくとも二成分からなる光重合開始剤(反応触媒系)を好ましくは用いるものである。更に光重合開始剤にアリール系スルホニウム塩タイプ(トリアリールスルホニウム塩)、光・熱重合開始剤に一般式(I)、(II)、(III)、で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種を含む少なくとも二成分からなる光重合開始剤(反応触媒系)を用いるのが好ましい。

又、これら少なくとも二成分からなる光重合開始剤に化学式(VIII)、(IX)に代表される熱重合開始剤を加えて用いてもよい。更に本発明は、特定された少なくとも二成分からなる光重合開始剤系の組成比率、新規樹脂硬化機構を可能にする樹脂組成物及び樹脂組成比及び成形物、かかる硬化機構及び樹脂組成物の利用方法、かかる樹脂をマトリクス樹脂としたFRP製造方法及び樹脂組成物及び成形物に関するものである。

図面の簡単な説明

図1は、樹脂組成物を透過するUVエネルギーの減衰の状態を示す模式図であ

る。

図 2 は、カーボクロス材を含む樹脂組成物を透過する UV エネルギーの減衰の状態を示す模式図である。

図 3 は、図 1 及び図 2 における樹脂組成物の UV 硬化状態を示す模式図である。

図 4 は、本発明に係る樹脂硬化機構（光＋硬化反応熱及びカチオン硬化システム）を説明するための模式図である。

図 5 は、高 UV 硬化性樹脂の硬化モデルの説明図である。

図 6 は、従来法における UV・加熱併用硬化性樹脂の硬化モデルの説明図である。

図 7 は、FRP 成形方法の例を示す工程図で①レイアップ法を示す。

図 8 は、FRP 成形方法の例を示す工程図で②引き抜き法、③フィラメント・テープ・ロール／ワインディング成形法、④ロールプレス連続成形法を示す。

図 9 は、本発明における光開始剤系の適正比率範囲を示すグラフである。

図 10 は、本発明における UV 照射 60 秒後の経過時間と樹脂温度との関係を示すグラフである。

図 11 は、本発明における UV 照射距離と UV 照射 60 秒後の樹脂温度との関係を示すグラフである。

図 12 は、本発明によりプリプレグ積層サンプルを作製する状況を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らはまず、エネルギー線遮蔽性物質含有樹脂やかかる厚肉樹脂、かかる応用例である FRP や CFRP のエネルギー線硬化が不可能なのは、UV に代表されるエネルギーが①物質（樹脂）を透過する際に減衰する（図 1）、②同波長を吸収する物質によって容易に遮蔽される（図 2）という特徴を有するためであることと、UV 硬化樹脂に代表されるエネルギー線硬化樹脂は③一定量以上のエネルギー線が透過した部位のみ硬化する（図 3）という特徴を有するためであることに着目し、且つ①と②は原理原則に基づく変更困難な事象であることを考慮した上で、硬化に必要なエネルギーの確保、硬化に必要なエネルギーが遮蔽されることの回避、エネルギー線未透過部位の硬化が可能な新規樹脂硬化機構につ

いて鋭意研究した結果、エネルギー線を樹脂組成物に照射、又はエネルギーを樹脂組成物に付与した際、樹脂内部に別のエネルギーを自己発生させ、かかるエネルギー若しくはかかるエネルギーとエネルギー線源、又はエネルギー源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる新規な樹脂硬化機構を明らかにすると共に、この機構に基づく樹脂硬化方法を開発した。

図1はUVランプからのエネルギー線が樹脂組成物を透過する際にUVエネルギーの強度が次第に減衰する状態を矢印の中の濃淡（図には波形で表現した）で示している。図2では、カーボクロス材のようなエネルギー線遮蔽性物質が存在するためUVエネルギーが簡単に遮断される。図3（a）及び（b）は、それぞれUVエネルギーを液状樹脂に透過させる場合に一定量以上のエネルギー線が透過した部位のみが硬化する様子（図の右下がり斜線部分）を示している。（b）はカーボクロス材のようなエネルギー線遮蔽物質が存在する場合で硬化が遮蔽物質でさえぎられていることを示す。

ここでエネルギー線としては紫外線のほか電子線、X線、赤外線、太陽光線、可視光線、レーザー（エキシマレーザー、 O_2 レーザー等）、熱線（放射や輻射等）等が挙げられる。又、付与するエネルギーとしては光や電磁波の他に熱等でもよい。

これを基本に更に鋭意研究し、自己発生エネルギーの連続的な発生、自己発生エネルギーとして熱エネルギーの適用、熱エネルギーの連続的な発生、熱エネルギーとして硬化反応熱（硬化発熱）の適用、カチオン、ラジカル、アニオンの利用、予熱による硬化性の向上、重合開始剤の利用等を見出し、エネルギー線を樹脂組成物に照射する際、樹脂内部にカチオンと硬化反応熱（硬化発熱）を積極的に発生させ、且つカチオンと硬化反応熱により更に連鎖反应的に樹脂を硬化反応させて、連続的にカチオンと硬化反応熱（硬化発熱）を発生させ、樹脂組成中のエネルギー線性遮蔽物質の有無に関わらず、反応熱エネルギー若しくは反応熱エネルギーとエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物が硬化する新規樹脂硬化機構（図4）、及びかかる樹脂硬化方法を開発した。

図4（a）、（b）は本発明による樹脂硬化機構（光＋硬化反応熱及びカチオン硬化システム）を説明するための模式図でエネルギー線を樹脂組成物に照射す

る際、樹脂内部にカチオンと硬化反応熱を積極的に発生させ、且つカチオンと硬化反応熱により更に連鎖的反應に樹脂を硬化反應させる状態を示している。(a)は初期の状態、(b)は最下層の樹脂組成物まで反応熱硬化が進行している状態を示している。いずれの場合も硬化反応はカーボクロス材の有無に関わらず進行している。又、本例では重合において硬化反応熱とともにカチオンを利用して、樹脂の重合を担うものとして、周知のように、本発明においてもラジカル、アニオンの利用が可能である。更に本発明の硬化機構は光や電磁波等のエネルギーの他に例えば熱等でも同様の硬化を可能とする。

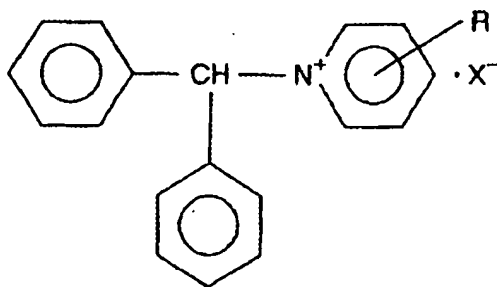
この度開発したこれら新規樹脂硬化機構は、従来技術の代表である高UV硬化性樹脂やUV・加熱併用硬化型樹脂の樹脂硬化機構(図5、図6)とも大きく異なっており、この相違に起因して本発明の新規樹脂硬化機構には、フィラー含有物の硬化不良やエネルギー線照射後の加熱の必要性という従来技術の欠点は存在しない。図5(a)、(b)は、従来の高UV硬化性樹脂の樹脂硬化機構を示すもので、(a)のようにエネルギー線遮蔽物質が存在しない場合は、硬化膜厚が厚くとれるという利点はあるが該遮蔽物質があると、(b)に示されるように硬化反応は進行しない。

図6(a)は、従来のUV・加熱併用硬化型樹脂の樹脂硬化機構を示すもので、(b)のUVエネルギー照射による硬化ではエネルギー線遮蔽物質の存在により硬化が進行しないので(下の図の場合)、(a)のようにエネルギー線照射後に加熱を併用して硬化を進行させる必要がある。カーボクロス材のようなエネルギー線遮蔽物質が存在する場合は、加熱無しでは従来のUV硬化の有する問題点を解消することができない。(a)、(b)いずれの場合も、上の図が該遮蔽物が存在しない場合を、下の図が存在する場合を示している。

次に本発明者らは上記の新規樹脂硬化機構及びかかる樹脂硬化方法を可能とする重合反応開始剤について鋭意研究した結果、光重合開始剤と光及び熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤を用いる少なくとも二成分の光重合開始剤系(反応触媒系)が本発明の目的の達成に有用であるとの知見を得た。

ここで光重合開始剤として、例えば、下記表Aに示すようなジアゾニウム塩タイプの化合物、表Bに示すようなヨードニウム塩タイプの化合物、

下記一般式



に示されるようなピリジニウム塩タイプの化合物、

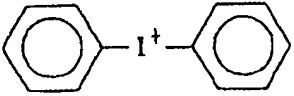
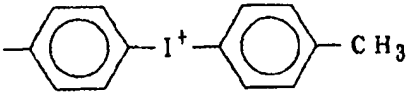
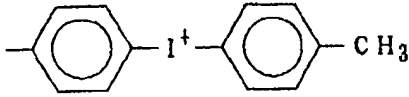
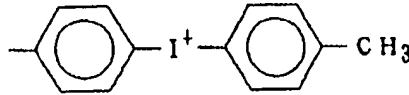
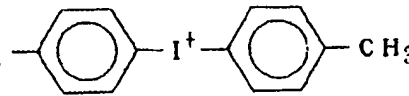
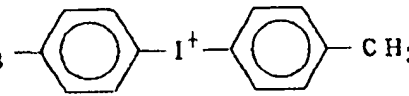
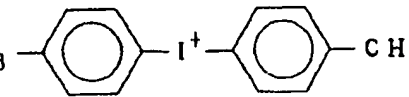
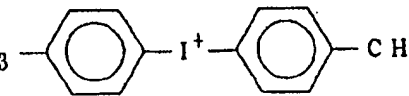
特開平6-157624号公報、特開平7-82283号公報に示されるようなホスホニウム塩タイプの化合物、下記表Cに示されるようなスルホニウム塩タイプの化合物（後述の実施例表1参照）、表1に示される開始剤⑨のような鉄-アレン化合物タイプの化合物及びスルホン酸エステルタイプの化合物の少なくとも一種と、

光・熱重合開始剤として、一般式（I）ないし（VII）で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種を組合せるのが好ましい。

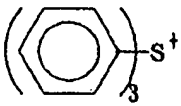
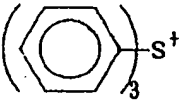
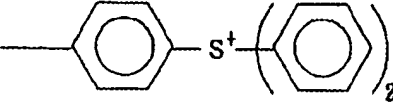
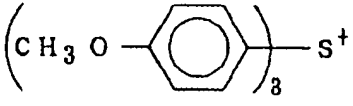
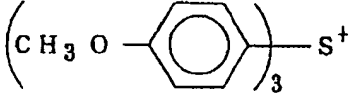
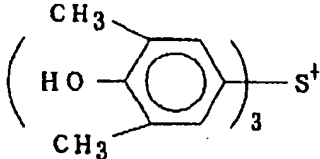
表A アリールジアゾニウム塩光開始剤

カチオン部 (ジアゾニウム)	アニオン部	最大吸収波長 (nm)
2,5-ジエトキシ-4-(p-トルイル メルカプト)ベンゼン	BF_4^-	355, 391
2,4-ジクロロベンゼン	SnCl_6^-	285
p-ニトロベンゼン	FeCl_4^-	243, 257, 310, 360
p-クロロベンゼン	PF_6^-	273
p-(N-モルホリノ)ベンゼン	AsF_6^-	257, 378
2,5-ジクロロベンゼン	SbF_6^-	238, 358
o-ニトロベンゼン	BCl_6^-	285, 313

表B 芳香族ヨードニウム塩光開始剤

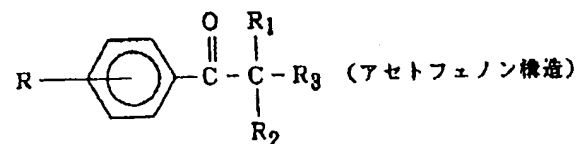
	カチオン部	アニオン部	λ MAX(nm)	ϵ MAX
1.		BF_4^-	227	17,800
2.		BF_4^-	236	18,000
3.		BF_4^-	237	18,200
4.		AsF_4^-	237	17,500
5.		BF_4^-	238	20,800
6.		PF_6^-	238	20,000
7.		AsF_6^-	238	20,700
8.		SbF_6^-	238	21,200

表C トリアリールスルホニウム塩光開始剤

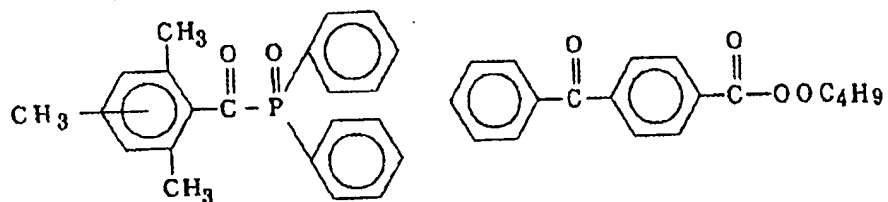
	カチオン部	アニオン部	$\lambda_{MAX}(nm)$	ϵ_{MAX}
1.		BF_2^-	230	17,500
2.		AsF_6^-	230	17,500
3.		PF_6^-	237、 240	20,400、 19,700
4.		AsF_6^-	225、 280	21,740、 10,100
5.		BF_2^-	243、 278	24,700、 4,900
6.		AsF_6^-	263 280 316	25,200 22,400 7,700

更にラジカル光開始剤としては次の表D及び表Eに示されるものが用いられる。

表D P I 型光開始剤

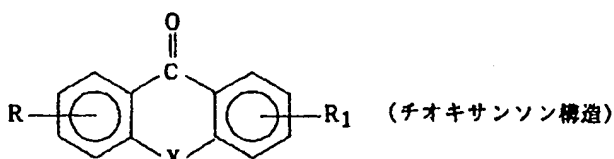


名 称	R	R ₁	R ₂	R ₃
ベンゾインブチルエーテル	H	OC ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅
ベンジルジメチルケタール	H	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅
エトキシアセトフェノン	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H
アシロキシムエステル	H	NOCO	CH ₃	C ₆ H ₅
	H	NOCO	OC ₂ H ₅	CH ₃
塩素化アセトフェノン	C ₄ H ₉	Cl	Cl	Cl
ヒドロキシアセトフェノン	H	OH	CH ₃	CH ₃

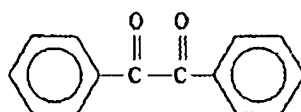


アシルホスフィンオキサイド

表E P 2型光開始剤



名 称	X	R	R ₁
ベンゾフェノン	—	R	H
ミヒラーケトン	—	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N
ジベンゾスベロン	CH ₂ -CH ₂	H	H
2-エチルアンスラキノン	C=O	H	2-C ₂ H ₅
イソブチルチオキサノン	S	H	2-i-C ₃ H ₇



ベンジル

一般式 (I) ないし(III) で表される化合物の具体例としては、後述の実施例で用いている光重合開始剤①～③等が挙げられる。〔“Journal of Polymer Science” :PartA: “Polymer Chemistry” Vol. 29, 1675-1680(1991), 「高分子」40巻12月号(1991), 794-797〕

一般式 (IV) で表される化合物の具体例としては、ビス〔4-(ジメチルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビス-ヘキサフルオロホスフェート、ジメチルー4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

一般式 (V) で表される化合物の具体例としてはジベンジルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートが挙げられ、一般式(VI) で表される化合物の具体例としてはベンジルー4-(エトキシカルボニルオキシ)フェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートが挙げられ、一般式(VII) で表される化合物の具体例としては4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートが挙げられる。

更に別の組合せとしては、光重合開始剤に表Cに示されるようなアリール系スルホニウム塩タイプの化合物（トリアリールスルホニウム塩、例えば表1の光開始剤⑥）の少なくとも一種と光・熱重合開始剤に上記のような一般式（I）ないし（III）で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種を含む少なくとも二成分からなる光重合開始剤系（反応触媒系）が好ましい例として挙げられる。

更に本発明者らは、上記の研究を更に進めた結果、光・熱重合開始剤として熱に対する触媒作用が高い光・熱重合開始剤、例えば前記一般式（I）ないし（III）で表される化合物（表1の光開始剤①～③）の使用が好ましく、また、熱重合開始剤としては、例えば、化学式(VIII)で表されるプレニル・テトラメチレンスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート及び化学式（IX）で表される2-ブチニルテトラメチレンスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの使用が好ましいことを発見した。

最後に上記した新規な樹脂硬化機構及びかかる樹脂硬化方法を可能にする樹脂組成物についても同様に鋭意研究した結果、次の知見を得た。すなわち、少なくとも二成分からなる光重合開始剤と光重合性オリゴマーや光重合性モノマーからなる樹脂組成物、及びかかる成形物が有用であることが判明した。特に、カチオン系光重合性オリゴマーやカチオン系光重合性モノマー又は光重合性エポキシオリゴマーや光重合性エポキシモノマーの適用が好ましい。この種の光重合性オリゴマーの例としては脂環式エポキシ、グリシジルエーテル型エポキシ、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステルアクリレート、ビニルエーテル化合物等が挙げられ、光重合性モノマーの例としてはエポキシモノマー、アクリルモノマー、ビニルエーテル、環状エーテル等が挙げられる。なかでも光重合性脂環式エポキシオリゴマーや光重合性脂環式エポキシモノマーが好ましく、光重合性脂環式オリゴマーとしては、特に3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが好ましい。

特に光重合開始剤として、表Cに示されるようなアリール系スルホニウム塩タイプ（トリアリールスルホニウム塩、例えば表1の光開始剤⑥）の少なくとも一種と光・熱重合開始剤として前述のような一般式（I）ないし（III）で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種とを含む少なくとも二成分からなる光重合開始

剤系と例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのような光重合性エポキシモノマーもしくはオリゴマーの少なくとも一種からなる樹脂組成物及びそれより得られる成形物が好ましい。

本発明において、上記樹脂組成物の好ましい組成比は、光重合性樹脂成分（光重合性のオリゴマーやモノマー）100重量部に対し、少なくとも二成分からなる光重合開始剤系（反応触媒系）成分が0.5～6.0重量部、より好ましくは1.5～3.5重量部で、且つ光重合開始剤系成分を構成する光・熱重合開始剤／光重合開始剤の重量比が1～4、より好ましくは1.3～2.8である。少なくとも二成分からなる光重合開始剤の割合が0.5重量部未満ではその効果が殆どなく、全体に対する量が少ないためそのものが機能しにくく、また、6.0重量部を超えても光硬化機能そのものは変わらない。光・熱重合開始剤／光重合開始剤の重量比が1より小さいと、硬化初期の発熱が得にくく、本発明の特徴である硬化機能が発揮しにくいため樹脂表面のみの硬化となり、また、4を超えると硬化特性、特にその発熱特性が異常に高まるため急激な発熱硬化により樹脂が発泡するという問題が生じる。（関連データ：表3、図9及び表4、図10）。

更には、上記の樹脂組成物に硬化可能な範囲で添加することのできる添加剤としては、エネルギー線遮蔽性物質〔例えば炭素及び炭素繊維（短繊維、長繊維、連続繊維、カーボンクロス等）、無機フィラー、金属粉等〕及び各種フィラー、有機成分、光増感剤、反応性希釈剤、光鋭感剤等慣用される添加剤を一種以上添加することができる。

更に本発明者らは、FRP特にCFRPを製造する際、高加工コストの原因として（長時間の）加熱硬化工程が挙げられること、装置・設備の小型化できないのは大型FRPの硬化には大型加熱炉が必要であること、短時間硬化樹脂を大型FRPに使用できないのは硬化開始時間を任意にコントロールできないためであること、含浸状態の保持が難しく成形が困難であるのは製造過程での加熱により樹脂粘度が変化するためであること、品質低下の要因であるボイドの発生は残留溶剤に起因することに着目して、加熱工程が不要で、短時間で硬化し、樹脂硬化開始時間を任意にコントロールでき、溶媒を必要としないFRP特にCFRPの

製造方法について鋭意研究した結果、本発明のかかる樹脂組成物をマトリクス樹脂として用いてこれを繊維に含浸させた後、本発明の新規樹脂硬化機構、及び樹脂硬化方法を利用して、UVに代表されるエネルギー線によりFRP及びCFRPを硬化させるFRP及びCFRPの製造方法、及びかかる製造物を開発した。なお本発明で製造物とは建築物、構造物以外の人口的に製造可能な物で本発明の適用範囲内の物をいう。

従来技術の代表であるUV硬化と加熱硬化を併用したフィラメントワインディング成形法では、UV硬化は表面の硬化と内部の増粘のみに関与し、結局全体の硬化は従来同様加熱により硬化させる。従って、従来技術は加熱硬化過程に係る加工コストや作業時間等の様々な問題点や、大型FRPの成形時の大型加熱炉の必要性等の問題点は未解決のままであるが、本発明のかかるFRP及びCFRP製造方法にはかかる問題点は存在しない。

また、本発明を用いたFRPは、強化繊維として炭素繊維、ガラス繊維、有機繊維など通常のFRPの強化繊維として使用されているものはいずれの繊維も使用することができるし、繊維の形態も一方向に揃えたもの及び織物及び編み物などいかなる形態のものであっても差し支えない。さらに炭素繊維とガラス繊維あるいは炭素繊維とこれらのハイブリットでも良く、特に制限されるものではない。更にFRPの成形方法（図7及び図8）として通常のFRP成形方法を含めたハンドレイアップ、スプレーアップ、フィラメントワインディング、テープワインディング、ロールワインディング、引き抜き成形、ロールプレス連続成形等の成形方法が可能である。

実施例

以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

実施例1

ERL-4221（ユニオンカーバイド（株）製：脂環式エポキシ樹脂；3，4-シクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）100重量部に対し、サンエイドSI-80L（三新化学（株）製：カチオン系光・熱重合開始剤；一般式（II））1.75重量部、DAICAT11（ダイセル化学工業（株）製：カチオン系光重合開始剤；アリール系スルホニウム塩）0.

75重量部を配合した。(A)

次に上部以外の周囲を黒紙で覆ったガラス容器(φ40mm×H80mm)にかかる樹脂をガラス容器上端まで注入した。(B)

これにUVを60sec照射した。UV照射条件はUV照射装置:UVL-1500M2(ウシオ電機(株))、ランプ種類:メタルハライドランプ、ランプ強度:120W/cm、ランプ長:125mm、雰囲気・温度・圧力:空气中・室温・大気圧、照射距離:19cmで行った。(C)

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80mm(測定最大値)であった。

実施例2ないし実施例245及び比較例1ないし比較例187

表1に示す樹脂組成物を用い、表2及び表3に示す組成比で試験を行う以外は実施例1と同様の条件にて試験した。試験結果は表2及び表3並び表4と図9の結果となった。また、硬化発熱による樹脂温測定データは図10の結果となった。

表1 樹脂組成物一覧表

種類	組成番号	品名・品番	備 考	製造元
光重合性樹脂成分 (光重合性オリゴマー及び光重合性モノマー)	オリゴマー①	セロキサイド2021P	3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート	ダイセル 化学工業 株式会社
	オリゴマー②	セロキサイド2081	可撓性脂環式エポキシ	
	オリゴマー③	セロキサイド3000	脂環式エポキシ希釈剤	
	オリゴマー④	セロキサイド2000	ビニル基を有する脂環式モノエポキシ	
	オリゴマー⑤	エポリードGT301	多官能脂環式エポキシ (3官能)	
	オリゴマー⑥	エポリードGT401	多官能脂環式エポキシ (4官能)	
	オリゴマー⑦	ENPE3150	脂環式固形エポキシ	
	オリゴマー⑧	PB3600	エポキシ基/ビニル基含有	
	オリゴマー⑨	ERL-4221	3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート	
	オリゴマー⑩	ENL-4299	可撓性脂環式エポキシ	ユニオン ・カーバ イド日本 株式会社
	オリゴマー⑪	ENL-4206	脂環式エポキシ希釈剤	
	オリゴマー⑫	VCMI	ビニル基を有する脂環式モノエポキシ	
	オリゴマー⑬	エピコート828	ビスフェノールA型エポキシ	
	オリゴマー⑭	エピコート806	ビスフェノールF型エポキシ	油化 シェル エポキシ 株式会社
	オリゴマー⑮	エピコート815	ビスフェノールA型エポキシ/BGE	
	オリゴマー⑯	エピコート834	ビスフェノールA型エポキシ (半固形)	
	オリゴマー⑰	エピコート1004	ビスフェノールA型エポキシ (固形)	
	オリゴマー⑱	エピコート1001B80	ビスフェノールA型エポキシ (溶液)	
	オリゴマー⑲	エピコート5048B80	難燃型エポキシ (溶液)	
	オリゴマー⑳	エピコート152	多官能型エポキシ	
	オリゴマー(1)	エピコート154	多官能型エポキシ	
	オリゴマー(2)	エピコートYX310	強靱型エポキシ	
	オリゴマー(3)	850	ビスフェノールA型エポキシ	大日本 インキ 化学工業 株式会社
	オリゴマー(4)	830	ビスフェノールF型エポキシ	
	オリゴマー(5)	N-665	クレゾールノボラック型エポキシ	
	オリゴマー(6)	N-740	フェノールノボラック型エポキシ	
	オリゴマー(7)	ECON-102S	クレゾールノボラック型エポキシ	日本化薬 株式会社
	オリゴマー(8)	ECON-1020	クレゾールノボラック型エポキシ	
	オリゴマー(9)	EPPN-201	フェノールノボラック型エポキシ	日本チバ ガイギー 株式会社
	オリゴマー⑩	CY177	脂環式エポキシ	
	オリゴマー⑪	CY179	脂環式エポキシ	
	オリゴマー⑫	ラビキュアCHIVE	ビニルエーテル	

表 1 樹脂組成物一覧表 (表 1 つづき)

種類	組成番号	品名・品番	備 考	製造元
光・熱重合開始剤	光開始剤①	サンエイドSI-60L	一般式 (I)、(II) 又は (III)	三新化学株式会社
	光開始剤②	サンエイドSI-80L		
	光開始剤③	サンエイドSI-100L		
	光開始剤④	-	ビス〔4- (ジメチルスルホニオ) フェニル〕スルフィドビス ヘキサフルオロホスフェート (一般式 (IV))	-
	光開始剤⑤	-	ジメチル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (一般式 (IV))	-
	光開始剤⑥	-	ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (一般式 (IV))	-
	光開始剤⑦	-	ベンジル-4- (エトキシカルボニルオキシ) フェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (一般式 (VI))	-
	光開始剤⑧	-	4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (一般式 (VII))	-
光重合開始剤	光開始剤⑨	DAICAT 11	アリール系スルホニウム塩 (危-3-Ⅲ、非水溶性)	ダイセル化学工業株式会社
	光開始剤⑩	CI-2734	スルホニウム塩系 (γ-ブチロラクトン含有)	日本橋通株式会社
	光開始剤⑪	CI-2855	スルホニウム塩系 (γ-ブチロラクトン含有)	
	光開始剤⑫	IRGACURE 261	(η ⁵ -2,4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1,2,3,4,5,6-η)-(1-メチルエチル)ベンゼン]-アイアン(1+)-ヘキサフルオロフォスフェイト(1-)	日本チバガイギー株式会社
	光開始剤[13]	-	4,4'-ビス〔ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ〕フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート	-
熱重合開始剤	熱開始剤[14]	-	プレニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (化学式 (VIII))	-
	熱開始剤[15]	-	2-ブチニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (化学式 (IX))	-

表2 樹脂組成比一覧表

実施例 及び 比較例 番号	光重合性樹脂		光・熱重合開始剤		光重合開始剤		硬化 肉厚(mm) [max 80 sec]
	オリゴマー番号	組成比 (重量部)	光開始剤 番号	組成比 (重量部)	光開始剤 番号	組成比 (重量部)	
実施例 1	オリゴマー①	100	光開始剤 ②	1.75	光開始剤 ③	0.75	80
実施例 2	オリゴマー②						
実施例 3	オリゴマー①/ オリゴマー③	80/20					
実施例 4	オリゴマー①/ オリゴマー④	80/20					
実施例 5	オリゴマー①/ オリゴマー⑤/ オリゴマー⑥	50/20/30					
実施例 6	オリゴマー①/ オリゴマー⑤/ オリゴマー⑥	50/20/30					
実施例 7	オリゴマー①/ オリゴマー③/ オリゴマー⑦	30/50/20					
実施例 8	オリゴマー⑧						
実施例 9	オリゴマー⑨	100					
実施例 10	オリゴマー⑩						
実施例 11	オリゴマー⑩/ オリゴマー⑪	80/20					
実施例 12	オリゴマー⑩/ オリゴマー⑫	80/20					
実施例 13	オリゴマー⑬						
実施例 14	オリゴマー⑭						
実施例 15	オリゴマー⑮						
実施例 16	オリゴマー⑯						
実施例 17	オリゴマー⑰						
実施例 18	オリゴマー⑱						
実施例 19	オリゴマー⑲						
実施例 20	オリゴマー⑳						
実施例 21	オリゴマー(1)						
実施例 22	オリゴマー(2)						
実施例 23	オリゴマー(8)	100					
実施例 24	オリゴマー(4)						
実施例 25	オリゴマー(5)						
実施例 26	オリゴマー(6)						
実施例 27	オリゴマー(7)						
実施例 28	オリゴマー(8)						
実施例 29	オリゴマー(9)						
実施例 30	オリゴマー(10)						
実施例 31	オリゴマー(11)						

表2 樹脂組成比一覧表 (表2つづき)

実施例 及び 比較例 番号	光重合性樹脂		光・熱重合開始剤		光重合開始剤		硬化 肉厚(mm)	
	オリゴマー番号	組成比 (重量部)	光開始剤 番号	組成比 (重量部)	光開始剤 番号	組成比 (重量部)		
実施例32	オリゴマー⑬/ オリゴマー①	85/5	光開始剤②	1.75	光開始剤⑧	0.75	80	
実施例33	オリゴマー⑬/ オリゴマー①	75/25						
実施例34	オリゴマー⑬/ オリゴマー⑫	80/20						
実施例35	オリゴマー⑬/ オリゴマー⑫	50/50						
実施例36	オリゴマー①	100	光開始剤①	1.75				
実施例37			光開始剤③					
実施例38			光開始剤④					
実施例39			光開始剤⑤					
実施例40			光開始剤②		光開始剤⑦			
実施例51	光開始剤⑧							
実施例52	光開始剤⑨							
実施例53	光開始剤①		光開始剤⑩					
実施例54	光開始剤③							
実施例55	光開始剤④							
実施例56	光開始剤⑤							
実施例57	光開始剤②			光開始剤⑦				
実施例58	光開始剤②			光開始剤⑧				
実施例59	光開始剤②			光開始剤⑨				
実施例60	オリゴマー①			光開始剤②/ 光開始剤③	1.00/0.75	光開始剤⑧/ 光開始剤⑦		0.50/0.25
比較例 1	オリゴマー①		100	光開始剤①	2.50	-		1
比較例 2				光開始剤②				2
比較例 3				光開始剤③				
比較例 4				光開始剤④				
比較例 5				光開始剤⑤				
比較例 6				-		光開始剤⑥	2.50	2
比較例 7						光開始剤⑦		1
比較例 8						光開始剤⑧		2
比較例 9						光開始剤⑨		1
比較例10				光開始剤②	0.75	光開始剤⑥	1.75	1
比較例11	オリゴマー③		100	光開始剤①	2.50	-		1
比較例12				光開始剤②				
比較例13				光開始剤③				
比較例14				光開始剤④				
比較例15				光開始剤⑤				
比較例16				-		光開始剤⑥	2.50	
比較例17						光開始剤⑦		
比較例18						光開始剤⑧		
比較例19						光開始剤⑨		
比較例20						光開始剤⑩		
			光開始剤②	0.75	光開始剤⑥	1.75		

表3 2元系光開始剤の配合比と樹脂硬化状態の一覧表

	光 開 始 剤 ② (重 量 部)					
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.4	実施例61	実施例75	比較例36	比較例43	比較例50	比較例57
硬化状態	●	●	×	×	×	×
0.5	実施例62	実施例76	実施例90	比較例44	比較例51	比較例58
硬化状態	●	●	●	×	×	×
0.6	実施例63	実施例77	実施例91	比較例105	比較例62	比較例59
硬化状態	●	●	●	●	×	×
0.7	実施例64	実施例78	実施例92	実施例106	実施例120	比較例60
硬化状態	◎	●	●	●	●	×
0.8	実施例65	実施例79	実施例93	実施例107	実施例121	実施例135
硬化状態	◎	◎	◎	●	●	●
0.9	実施例66	実施例80	実施例94	実施例108	実施例122	実施例136
硬化状態	◎	◎	◎	◎	●	●
1.0	実施例67	実施例81	実施例95	実施例109	実施例123	実施例137
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.1	実施例68	実施例82	実施例96	実施例110	実施例124	実施例138
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.2	実施例69	実施例83	実施例97	実施例111	実施例125	実施例139
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.3	実施例70	実施例84	実施例98	実施例112	実施例126	実施例140
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.4	実施例71	実施例85	実施例99	実施例113	実施例127	実施例141
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.5	実施例72	実施例86	実施例100	実施例114	実施例128	実施例142
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.6	実施例73	実施例87	実施例101	実施例115	実施例129	実施例143
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.7	実施例74	実施例88	実施例102	実施例116	実施例130	実施例144
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1.8	比較例21	実施例89	実施例103	実施例117	実施例131	実施例145
硬化状態	▲	◎	◎	◎	◎	◎
1.9	比較例22	比較例29	実施例104	実施例118	実施例132	実施例146
硬化状態	▲	▲	◎	◎	◎	◎
2.0	比較例23	比較例30	比較例37	実施例119	実施例133	実施例147
硬化状態	▲	▲	▲	◎	◎	◎
2.2	比較例24	比較例31	比較例38	比較例45	実施例134	実施例148
硬化状態	▲	▲	▲	▲	◎	◎
2.4	比較例25	比較例32	比較例39	比較例46	比較例53	比較例61
硬化状態	▲	▲	▲	▲	▲	▲
2.6	比較例26	比較例33	比較例40	比較例47	比較例54	比較例62
硬化状態	▲	▲	▲	▲	▲	▲
2.8	比較例27	比較例34	比較例41	比較例48	比較例55	比較例63
硬化状態	▲	▲	▲	▲	▲	▲
3.0	比較例28	比較例35	比較例42	比較例49	比較例56	比較例64
硬化状態	▲	▲	▲	▲	▲	▲

光重合性樹脂成分: オリゴマー①:100重量部、硬化状態の判定基準: ◎80mm完全硬化、
 ○80mm完全硬化(ひび割れ有り)、●80mm硬化(低硬度)、▲80mm硬化(発泡:泡おこし状)、
 ×内部未硬化(表層1mm程度硬化)

表3 2元系光開始剤の配合比と樹脂硬化状態の一覧表(表3つづき)

	光 開 始 剤 ① (重 量 部)				
	1. 0	1. 1	1. 2	1. 3	1. 4
光 開 始 剤 ② (重 量 部)	0. 4 比較例65	比較例74	比較例83	比較例93	比較例104
	硬化状態	×	×	×	×
	0. 5 比較例66	比較例75	比較例84	比較例94	比較例105
	硬化状態	×	×	×	×
	0. 6 比較例67	比較例76	比較例85	比較例95	比較例106
	硬化状態	×	×	×	×
	0. 7 比較例68	比較例77	比較例86	比較例96	比較例107
	硬化状態	×	×	×	×
	0. 8 比較例69	比較例78	比較例87	比較例97	比較例108
	硬化状態	×	×	×	×
	0. 9 実施例149	比較例79	比較例88	比較例98	比較例109
	硬化状態	●	×	×	×
	1. 0 実施例150	実施例162	比較例89	比較例99	比較例110
	硬化状態	●	×	×	×
	1. 1 実施例151	実施例163	実施例175	比較例100	比較例111
	硬化状態	●	●	×	×
	1. 2 実施例152	実施例164	実施例176	実施例187	比較例112
	硬化状態	◎	◎	●	×
	1. 3 実施例153	実施例165	実施例177	実施例188	実施例198
	硬化状態	◎	◎	●	●
	1. 4 実施例154	実施例166	実施例178	実施例189	実施例199
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	1. 5 実施例155	実施例167	実施例179	実施例190	実施例200
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	1. 6 実施例156	実施例168	実施例180	実施例181	実施例201
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	1. 7 実施例157	実施例169	実施例181	実施例192	実施例202
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	1. 8 実施例158	実施例170	実施例182	実施例193	実施例203
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	1. 9 実施例159	実施例171	実施例183	実施例194	実施例204
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	2. 0 実施例160	実施例172	実施例184	実施例195	実施例205
	硬化状態	◎	◎	◎	◎
	2. 2 実施例161	実施例173	実施例185	実施例196	実施例206
	硬化状態	○	◎	◎	◎
	2. 4 比較例70	実施例174	実施例186	実施例197	実施例207
	硬化状態	▲	○	○	○
	2. 6 比較例71	比較例80	比較例90	比較例101	比較例113
	硬化状態	▲	▲	▲	▲
	2. 8 比較例72	比較例81	比較例91	比較例102	比較例114
	硬化状態	▲	▲	▲	▲
	3. 0 比較例73	比較例82	比較例92	比較例103	比較例115
	硬化状態	▲	▲	▲	▲

光重合性樹脂成分: オリゴマー①:100重量部、硬化状態の判定基準: ◎80mm完全硬化、○80mm完全硬化(ひび割れ有り)、●80mm硬化(低硬度)、▲80mm硬化(発泡: 泡おこし状)、×内部未硬化(表層1mm程度硬化)

表3 2元系光開始剤の配合比と樹脂硬化状態の一覧表(表3つづき)

	光 開 始 剤 ⑥ (重 量 部)				
	1. 5	1. 7	1. 8	2. 0	2. 2
0. 4	比較例116	比較例129	比較例143	比較例157	比較例172
硬化状態	×	×	×	×	×
0. 5	比較例117	比較例130	比較例144	比較例158	比較例173
硬化状態	×	×	×	×	×
0. 6	比較例118	比較例131	比較例145	比較例159	比較例174
硬化状態	×	×	×	×	×
0. 7	比較例119	比較例132	比較例146	比較例160	比較例175
硬化状態	×	×	×	×	×
0. 8	比較例120	比較例133	比較例147	比較例161	比較例176
硬化状態	×	×	×	×	×
0. 9	比較例121	比較例134	比較例148	比較例162	比較例177
硬化状態	×	×	×	×	×
1. 0	比較例122	比較例135	比較例149	比較例163	比較例178
硬化状態	×	×	×	×	×
1. 1	比較例123	比較例136	比較例150	比較例164	比較例179
硬化状態	×	×	×	×	×
1. 2	比較例124	比較例137	比較例151	比較例165	比較例180
硬化状態	×	×	×	×	×
1. 3	比較例125	比較例138	比較例152	比較例166	比較例181
硬化状態	×	×	×	×	×
1. 4	実施例208	比較例139	比較例153	比較例167	比較例182
硬化状態	●	×	×	×	×
1. 5	実施例209	比較例140	比較例154	比較例168	比較例183
硬化状態	◎	×	×	×	×
1. 6	実施例210	実施例217	比較例155	比較例169	比較例184
硬化状態	◎	●	×	×	×
1. 7	実施例211	実施例218	実施例225	比較例170	比較例185
硬化状態	◎	◎	●	×	×
1. 8	実施例212	実施例219	実施例226	実施例233	比較例186
硬化状態	◎	◎	◎	●	×
1. 9	実施例213	実施例220	実施例227	実施例234	比較例187
硬化状態	◎	◎	◎	●	×
2. 0	実施例214	実施例221	実施例228	実施例235	実施例240
硬化状態	◎	◎	◎	◎	●
2. 2	実施例215	実施例222	実施例229	実施例236	実施例241
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎
2. 4	実施例216	実施例223	実施例230	実施例237	実施例242
硬化状態	◎	◎	◎	◎	◎
2. 6	比較例126	実施例224	実施例231	実施例238	実施例243
硬化状態	▲	○	○	◎	◎
2. 8	比較例127	比較例141	実施例232	実施例239	実施例244
硬化状態	▲	▲	○	○	○
3. 0	比較例128	比較例142	比較例156	比較例171	実施例245
硬化状態	▲	▲	▲	▲	○

光重合性樹脂成分：オリゴマー①：100重量部、硬化状態の判定基準：◎80mm完全硬化、○80mm完全硬化（ひび割れ有り）、●80mm硬化（低硬度）、▲80mm硬化（発泡：泡おこし状）、×内部未硬化（表層1mm程度硬化）

表 4 樹脂組成と硬化時の樹脂温度
測定サンプル一覧表

	組成番号
比較例 2 4	組成①
比較例 3 7	組成②
実施例 1 3 0	組成③
実施例 1 4 3	組成④
実施例 1 5 5	組成⑤
実施例 1 6 6	組成⑥
比較例 8 9	組成⑦
比較例 5 9	組成⑧
実施例 1 1 0	組成⑨
実施例 1 2 5	組成⑩
実施例 1 8 2	組成⑪

実施例 2 4 6

実施例 1 の (A) と同様の樹脂組成物を調製し、(B) と同様の方法にてサンプルを準備した。

照射距離：25 cm 以外は実施例 1 の (C) と同様の条件にて UV を照射した。

UV 照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である 80 mm (測定最大値) であった (関連図：図 1 1)。

実施例 2 4 7

実施例 1 の (A) と同様の樹脂組成物を調製し、(B) と同様の方法にてサン

プルを準備した。

照射距離：20 cm以外は実施例1の(C)と同様の条件にてUVを照射した。

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80 mm(測定最大値)であった(関連図：図11)。

実施例248

実施例1の(A)と同様の樹脂組成物を調製し、(B)と同様の方法にてサンプルを準備した。

照射距離：15 cm以外は実施例1の(C)と同様の条件にてUVを照射した。

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80 mm(測定最大値)であった(関連図：図11)。

実施例249

実施例1の(A)と同様の樹脂組成物を調製し、(B)と同様の方法にてサンプルを準備した。

UV照射装置：UVL-3500M2(ウシオ電機(株))、ランプ種類：メタルハイドランプ、ランプ強度：120 W/cm、ランプ長：250 mm、雰囲気・温度・圧力：空气中・室温・大気圧、照射距離：19 cm、照射時間：60 secの条件にてサンプルにUVを照射した。(D)

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80 mm(測定最大値)であった。

実施例250

実施例1の(A)と同様の樹脂組成物を調製し、(B)と同様の方法にてサンプルを準備した。

ランプ強度：200 W/cm以外は実施例247の(D)と同様の条件にてUVを照射した。

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80 mm(測定最大値)であった。

実施例251

実施例1の(A)と同様の樹脂組成物を調製し、(B)と同様の方法にてサンプルを準備した。

ランプ強度：280W/cm以外は実施例247の(D)と同様の条件にてUVを照射した。

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80mm(測定最大値)であった。

実施例252

実施例1の(A)と同様の樹脂組成物を調製したものをマトリクス樹脂とし、これを18cm×18のCFクロスに含浸させてプリプレグを作製した。(E)

このプリプレグを40枚積層(約8mm)シバグフィルムを介してガラス板に挟んだ後上から重りをかけ、プリプレグ積層サンプルを作製した(図12)。

(E)

照射時間：3min、照射距離：15cm以外は実施例1の(C)と同様の条件にてUV照射した。

UV照射後、積層板は完全に硬化し、良好なCFRPを得た(関連データ：表5)。

表 5 FRP物性データ

項 目	GFRP	CFRP
引張強度 [kgf/cm ²]	3 1 0 0	7 1 0 0
曲げ強度 [kgf/cm ²]	3 4 0 0	3 0 0 0
繊維含有率 [wt%]	5 9 . 2	5 2 . 3
繊維含有率 [vol%]	3 8 . 0	4 1 . 7
比重 [g/cm ³]	1 . 7 1	1 . 4 3
ポイド率 [vol%]	1 . 9 9	0 . 7 3
耐熱温度 [Tg:°C]	1 5 0	1 5 0
捻り弾性率 [GPa]	2 . 2	2 . 2

実施例 2 5 3

強化繊維に18×18のGFクロスを含浸させた以外は、実施例252の(E)と同様にしてプリプレグ積層サンプルを作製した(積層厚さ:約8mm)。

実施例252と同様の条件にてUVを照射した。

UV照射後、積層板は完全に硬化し、良好なGFRPを得た(関連データ:表5)。

実施例 2 5 4

プリプレグを100枚積層(約20mm)する以外は、実施例252の(E)と同様にしてプリプレグ積層サンプルを作製した。

実施例252と同様の条件にてUVを照射した。

UV照射後、積層板は完全に硬化し、良好なCFRPを得た。

実施例 2 5 5

マトリクス樹脂に実施例13の樹脂組成物を用いる以外は、実施例252の

(E)と同様にしてプリプレグ積層サンプルを作製した。

実施例 2 5 2 と同様の条件にて UV を照射した。

UV 照射後、積層板は完全に硬化し、良好な CFRP を得た。

実施例 2 5 6

実施例 2 5 2 の (E) と同様にしてプリプレグ積層サンプルを作製した。

エネルギー線として電子線 (EB) を用いた。照射条件は、照射装置：ライナック (ハイボルトージャアルコ (株))、ビームエネルギー：10 MeV、スキャン周波数：4 Hz、パルス繰り返し数：60 Hz、スキャン幅：20 cm、パルス幅：4 μ sec、放射線量：50 kGy で照射した。

UV 照射後、積層板は完全に硬化し、良好な CFRP を得た。

実施例 2 5 7

実施例 2 5 2 の (E) と同様の方法にてマトリクス樹脂を作製し、これを炭素繊維に含浸させた後、巻き付け速度 30 cm/sec にて巻き取って (フィラメントワインディング法) により CFRP 製の円筒積層材を成形 (板厚 3 mm) した (F)

完全に巻き終わった後、円筒積層材に全方向から UV を照射 (照射条件は、実施例 2 5 2 と同様の条件) した。

UV 照射後、積層板は完全に硬化し、良好なフィラメントワインディング製 CFRP を得た。

実施例 2 5 8

強化繊維にガラス繊維を用いる以外は実施例 2 5 7 の (F) と同様の方法にて GFRP 製の円筒積層材を成形 (板厚 3 mm) した。

完全に巻き終わった後、円筒積層材に全方向から UV を照射 (照射条件は、実施例 2 5 2 と同様の条件) した。

UV 照射後、積層板は完全に硬化し、良好なフィラメントワインディング製 GFRP を得た。

実施例 2 5 9

セロキサイド 2021P (オリゴマー①、ダイセル化学工業 (株) 製：脂環式エポキシ樹脂；3, 4-シクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサ

ンカルボキシレート) 100重量部に対し、サンエイドS I-80L (光開始剤②、三新化学(株)製: カチオン系光・熱重合開始剤; 一般式(II)) 1.50重量部、DAICAT 11 (光開始剤⑥、ダイセル化学工業(株)製: カチオン系光重合開始剤; アリール系スルホニウム塩) 0.50重量部、4, 4'-ビス〔ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ〕フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート(光開始剤⑬) 0.50重量部、2-ブチニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(光開始剤⑮: 一般式(IX)) 0.50重量部を配合した樹脂組成物で試験を行う以外は実施例1と同様の条件にて試験した。

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80mm(測定最大値)であった。

実施例260

セロキサイド2021P (オリゴマー①、ダイセル化学工業(株)製: 脂環式エポキシ樹脂; 3, 4-シクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート) 100重量部に対し、サンエイドS I-80L (光開始剤②、三新化学(株)製: カチオン系光・熱重合開始剤; 一般式(II)) 1.50重量部、DAICAT 11 (光開始剤⑥、ダイセル化学工業(株)製: カチオン系光重合開始剤; アリール系スルホニウム塩) 1.00重量部、プレニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(光開始剤⑭: 一般式(VIII)) 0.50重量部を配合した樹脂組成物で試験を行う以外は実施例1と同様の条件にて試験した。

UV照射後、数分でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である80mm(測定最大値)であった。

比較例188ないし比較例190

樹脂組成物として比較例1の組成物を用いる以外は、全て実施例246ないし実施例248の方法にて試験した。

UV照射後の樹脂の肉厚は1mm程度で内部は未硬化であった。(関連図: 図11)。

比較例191

比較例 1 の樹脂組成物をマトリクス樹脂に用いる以外は、実施例 2 5 2 の (E) と同様にしてプリプレグ積層サンプルを作製した。

実施例 2 5 2 と同様の条件にて UV を照射した。

UV 照射後の CFRP は、照射面 1 層目の表層の部分しか硬化せず、樹脂内部は完全に未硬化であった。

比較例 1 9 2

比較例 1 の樹脂組成物をマトリクス樹脂に用いる以外は、実施例 2 5 3 と同様にしてプリプレグ積層サンプルを作製した。

実施例 2 5 2 と同様の条件にて UV を照射した。

UV 照射後の GFRP は、照射面 2 ないし 3 層目部分までしか硬化せず、樹脂内部は完全に未硬化であった。

実施例 2 6 1 ないし実施例 2 8 2

表 1 に示す樹脂組成物を用い、表 6 に示す樹脂組成比 (表 2 につづく) で試験を行う以外は実施例 1 と同様の条件で試験した。試験結果は表 6 に示すとおりとなった。

表6 樹脂組成比一覧表 (表2つづき)

実施例及び 比較例番号	光重合性樹脂		光・熱重合開始剤		光・熱重合開始剤		硬肉厚(mm) [max: 0.0mm]
	オリゴマー 番号	組成比 (重量部)	光重合剤 番号	組成比 (重量部)	光重合剤 番号	組成比 (重量部)	
実施例261	オリゴマー⑬/ オリゴマー①	50/50	光重合剤⑫	1.75	光重合剤⑩	0.75	80
実施例262	オリゴマー⑭/ オリゴマー①						
実施例263	オリゴマー⑮/ オリゴマー①						
実施例264	オリゴマー⑯/ オリゴマー①						
実施例265	オリゴマー⑰/ オリゴマー①						
実施例266	オリゴマー⑱/ オリゴマー①						
実施例267	オリゴマー⑲/ オリゴマー①						
実施例268	オリゴマー⑳/ オリゴマー①						
実施例269	オリゴマー[1]/ オリゴマー①						
実施例270	オリゴマー[2]/ オリゴマー①						
実施例271	オリゴマー[3]/ オリゴマー①						
実施例272	オリゴマー[4]/ オリゴマー①						
実施例273	オリゴマー[5]/ オリゴマー①						
実施例274	オリゴマー[6]/ オリゴマー①						
実施例275	オリゴマー[7]/ オリゴマー①						
実施例276	オリゴマー[8]/ オリゴマー①						
実施例277	オリゴマー[9]/ オリゴマー①						
実施例278	オリゴマー[10]/ オリゴマー①						
実施例279	オリゴマー[11]/ オリゴマー①						
実施例280	オリゴマー①	100	光重合剤⑩				
実施例281			光重合剤⑪				
実施例282			光重合剤⑫				

実施例 2 8 3

実施例 1 の (A) と同様の樹脂組成物を調製し、(B) と同様の方法にてサンプルを準備した。

準備したサンプルにエネルギー線を照射するのではなく、150℃に保持したオーブンに入れ加熱した。

加熱開始より十分弱でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である 80 mm (測定最大値) であった。

実施例 2 8 4

実施例 1 の (A) と同様の樹脂組成物を調製し、(B) と同様の方法にてサンプルを準備した。

準備したサンプルを硬化が開始しない温度範囲 (本実施例では 60℃) に温度調節したオーブンに入れて、樹脂温度がオーブン内雰囲気温度と同等になるまで保持した。その後サンプルをオーブンより取り出し、実施例 1 と同様の条件にて試験した。

UV 照射後、数分 (実施例 1 より短時間) でガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である 80 mm (測定最大値) であった。

産業上の利用可能性

新規樹脂硬化機構を可能にする樹脂組成物

表 1～表 3 及び表 6 に記載される実施例 1 ないし実施例 60、実施例 259 ないし 282 及び比較例 1 ないし比較例 20 の試験結果より新規樹脂硬化機構を備えた本発明の組成物が、エネルギー線硬化性、特に厚肉硬化性に優れていることがわかる。更に、実施例 284 より、予め本発明の組成物を加温 (硬化しない温度範囲) した後にエネルギー線を照射すると硬化により効果的であることがわかる。又、実施例 283 より少なくとも二成分からなる光開始剤を組成中に含む本発明の組成物は、加熱によっても短時間で硬化することを確認した。

新規樹脂硬化機構を可能にする少なくとも二成分からなる光重合開始剤系とその適正比率

表 1～表 3 及び図 9 に記載されている実施例 1 ないし実施例 245 及び比較例 1 ないし比較例 187 の試験結果から、新規樹脂硬化機構を可能にする少なくと

も二成分からなる光重合開始剤系の有効性とその適正比率が明らかである。

新規樹脂硬化機構の検証

実施例 1 ないし実施例 2 4 5 及び比較例 1 ないし比較例 1 8 7 の結果のうち、表 4 に記載される組成物のエネルギー線照射時の樹脂の硬化発熱による樹脂温度上昇曲線を図 1 0 に示す。また実施例 2 4 6 ないし実施例 2 4 8 及び比較例 1 8 8 ないし比較例 1 9 0 のエネルギー線照射時の樹脂の硬化発熱による樹脂温度上昇曲線を図 1 1 に示す。図 1 0、1 1 より本発明樹脂組成は、エネルギー線源からのエネルギーとは別のエネルギー、本事例であれば硬化反応熱（硬化発熱）による熱エネルギーを樹脂内部に自己発生させ、硬化反応による熱エネルギーとエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物が硬化する、新規樹脂硬化機構によるものであることが明らかである。

また、実施例 2 4 6 ないし実施例 2 5 1 の試験結果から、本発明である新規樹脂硬化機構はエネルギー線の照射条件が変化しても有効であることが確認できる。

CFRP（エネルギー線遮蔽性物質含有厚肉樹脂）及びGFRP硬化性の検証

実施例 2 5 2 ないし実施例 2 5 8 及び比較例 1 9 1 ないし比較例 1 9 2 の結果から、本発明である新規樹脂硬化機構及びこれを可能にする少なくとも二成分よりなる光重合開始剤系並び樹脂組成物が、従来光硬化樹脂ではなしえなかった CFRP（エネルギー線遮蔽性物質含有厚肉樹脂）の光硬化（エネルギー線硬化）及び GFRP 等の光硬化（エネルギー線硬化）を実現していることは明らかである。

また、実施例 2 5 6 から、本発明である新規樹脂硬化機構及びこれを可能にする少なくとも二成分よりなる光重合開始剤系並び樹脂組成物と、本発明を用いた FRP（CFRP）製造方法は FRP（CFRP）の EB 硬化にも適用可能であることが確認できる。

さらに、実施例 2 5 7 から本発明による FRP（CFRP）製造方法はレイアップ法だけでなく他の FRP 製造方法、例えばフィラメントワインディング法等にも応用可能であることは明らかである。

本発明により製造した CFRP 及び GFRP 成形物

実施例 2 5 2 ないし実施例 2 5 3 で製造した CFRP と GFRP の基礎物性を測定し、表 5 に示す。表 5 より良好なサンプルであることがわかる。

請求の範囲

1. エネルギーを樹脂組成物に付与する際、外在するエネルギー源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物が該外在するエネルギー源からのエネルギー遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる樹脂硬化方法。

2. エネルギーを樹脂組成物に付与する際、外在するエネルギー源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを樹脂組成物内部に自己発生させ、更に自己発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物が該外在するエネルギー源からのエネルギー遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第2エネルギーと該外在するエネルギー源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる樹脂硬化方法。

3. エネルギー線を樹脂組成物に照射する際、外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる樹脂硬化方法。

4. エネルギー線を樹脂組成物に照射する際、外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを樹脂組成物内部に自己発生させ、更に自己発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第2エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる樹脂硬化方法。

5. 上記樹脂組成物内部に自己発生させるある種のエネルギーが熱エネルギーであり、上記樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該熱エネルギー若しくは該熱エネルギーと上記外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる請求項3に記載の樹脂硬化方法。

6. 上記樹脂組成物内部に自己発生させるある種のエネルギーが熱エネルギー

一であり、更に発生した第1熱エネルギーにより連続的に第2熱エネルギーを発生させ、上記樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2熱エネルギー若しくは該第1と第2熱エネルギーと上記外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる請求項4に記載の樹脂硬化方法。

7. 上記樹脂組成物内部の自己発生させる熱エネルギーが、エネルギー線により樹脂組成物が硬化する際の硬化反応熱エネルギーであり、該反応熱エネルギー若しくは該反応熱エネルギーとエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる請求項5に記載の樹脂硬化方法。

8. 上記樹脂組成物内部の自己発生させる第1熱エネルギーが、上記外在するエネルギー線により樹脂組成物が硬化する際の硬化反応熱エネルギーであり、上記連続して発生させる第2熱エネルギーが、該硬化反応熱エネルギーにより更に連鎖反应的に硬化反応させることで連続して硬化反応熱エネルギーであり、該第1と第2反応熱エネルギー若しくは第1と第2反応熱エネルギーと上記エネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる請求項6に記載の樹脂硬化方法。

9. 上記硬化の際、カチオン、ラジカル及びアニオンから選ばれる少なくとも一種を利用する請求項1～4のいずれかに記載の樹脂硬化方法。

10. 上記外在するエネルギー線を上記樹脂組成物に照射する際、該樹脂組成物内部にカチオンと該樹脂組成物が硬化する際の第1硬化反応熱エネルギーを発生させ、且つカチオンと該第1硬化反応熱エネルギーにより更に連鎖反应的に樹脂組成物を硬化反応させて連続してカチオンと第2硬化反応熱エネルギーを発生させ、該第1と第2反応熱エネルギーとカチオン、若しくは該第1と第2反応熱エネルギーとカチオンと上記外在するエネルギー線源からのエネルギーにより樹脂組成物を硬化させる請求項6に記載の樹脂硬化方法。

11. 予め上記樹脂組成物を硬化しない温度範囲で加温する請求項1～4のいずれかに記載の樹脂硬化方法。

12. 上記樹脂硬化方法が、重合開始剤を含む請求項1～4のいずれかに記載の樹脂硬化方法。

13. 上記樹脂組成物を、熱で硬化を開始させるか、又は熱で硬化させる請求項12に記載の樹脂硬化方法。

14. 請求項12に記載の樹脂硬化方法を可能とする重合開始剤が、光重合開始剤と、光と熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤との少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

15. 上記光・熱重合開始剤が、熱に対する重合開始作用が高い光・熱重合開始剤である請求項14に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

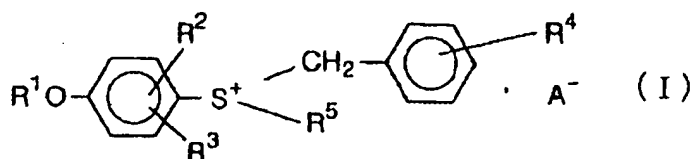
16. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤の少なくとも一種と、熱重合開始剤とを成分とする請求項14に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

17. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤が、主にラジカル系又は全てラジカル系である請求項14に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

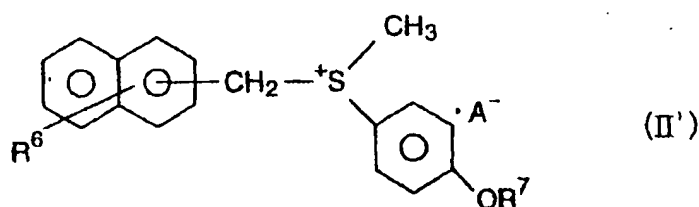
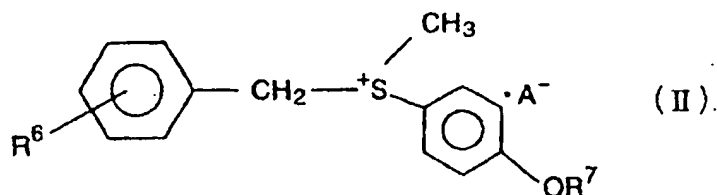
18. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤が、主にアニオン系又は全てアニオン系である請求項14に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

19. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤が、主にカチオン系又は全てカチオン系である請求項14に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

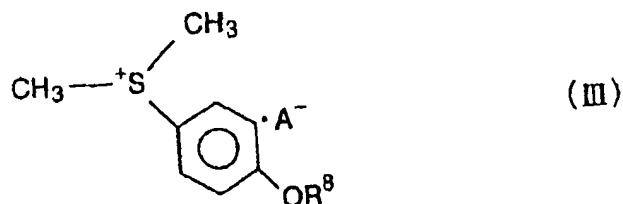
20. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤のうち、上記光重合開始剤が、ジアゾニウム塩タイプ、ヨードニウム塩タイプ、ピリジニウム塩タイプ、ホスホニウム塩タイプ、スルホニウム塩タイプ、鉄-アレン化合物タイプ及びスルホン酸エステルタイプからなる一群から選ばれる少なくとも一種を含み、上記光・熱重合開始剤が、下記の一般式(I)~(VII)で示されるスルホニウム塩の少なくとも一種を含む請求項19に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。



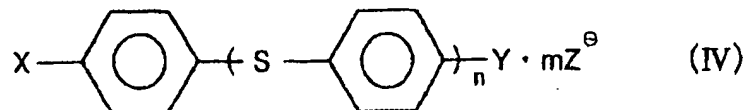
(一般式(I)中、 R^1 は水素、メチル基、アセチル基、又はメトキシカルボニル基を表し、 R^2 、 R^3 は独立して水素、ハロゲン、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを表し、 R^4 は水素、ハロゲン、又はメトキシ基を表し、 R^5 は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。Aは、 SbF_6 、 PF_6 、 AsF_6 、又は BF_4 を表す。)



(一般式(II)又は(II')中、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、又はメチル基を表し、 R^7 は水素原子、 CH_3CO 、又は CH_3OCO を表し、Aは SbF_6 、 PF_6 、 BF_6 、又は AsF_6 を表す。)



(一般式(III)中、 R^8 は水素原子、 CH_3CO 、又は CH_3OCO を表し、Aは SbF_6 、 PF_6 、 BF_6 、 AsF_6 、又は CH_3SO_4 を表す。)



一般式(IV)中、Xは、一般式

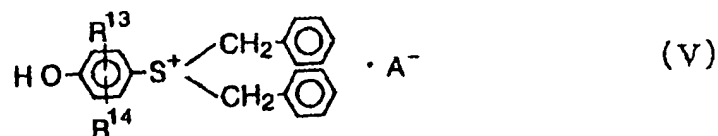


(式(a)中、 R^9 は炭素数1～18の脂肪族基、 R^{10} は炭素数1～18の脂肪族基又は炭素数6～18の置換又は非置換の芳香族基を表し、 R^9 と R^{10} は互いに結合して環を形成してもよい。)で示されるスルホニオ基を表し、一般式(IV)中、Yは、一般式

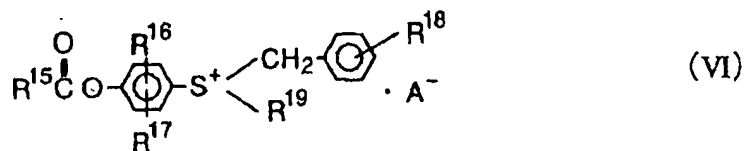


(式(b)において、 R^{11} は炭素原子数1～18の脂肪族基、 R^{12} は炭素原子数1～18の脂肪族基又は炭素原子数6～18の置換又非置換の芳香族基であり、 R^{11} と R^{12} は互いに結合して環を形成してもよい。)で示されるスルホニオ基であるか、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、炭素原子数1～18の脂肪族基又は炭素原子数6～18の置換又は非置換のフェニル基、フェノキシ基又はチオフェノキシ基を表し、

一般式(IV)中、n、mはそれぞれ独立に1又は2であり、Zは式 $MQ_{1(\text{エル})}$ 又は $MQ_{1-1(\text{エル}-1)}OH$ (MはB、P、As又はSbであり、Qはハロゲン原子、1(エル)は4又は6である。)で示される陰イオンである。

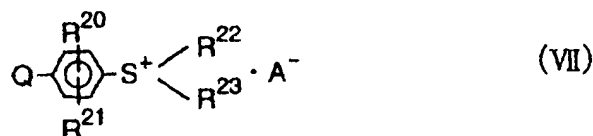


(一般式(V)中、 R^{13} 、 R^{14} は、独立して水素、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを示し、Aは、 SbF_6 、 PF_6 、又は AsF_6 を示す。)



(一般式(VI)中、 R^{15} はエトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、クロルメチル基、ジクロルメチル基、トリクロルメチル基、トリフルオロメチル基のいずれかを表し、 R^{16} 、 R^{17} は独立して水素、ハロゲン、炭素原子数

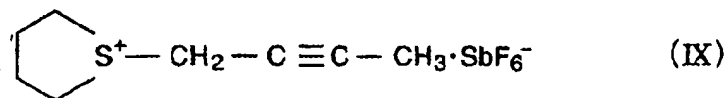
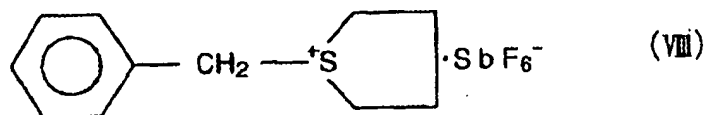
1～4のアルキル基のいずれかを表し、 R^{18} は水素、メチル基、メトキシ基、ハロゲンのいずれかを表し、 R^{19} は水素、メチル基、メトキシ基、ハロゲンのいずれかを表し、 R^{19} は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。Aは SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、又は AsF_6^- を表す。）



(一般式(VII)中、Qは、メトキシカルボニルオキシ基、アセトキシ基、ベンジロキシカルボニルオキシ基、又はジメチルアミノ基を表し、 R^{20} 、 R^{21} は独立して水素、炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを表し、 R^{22} 、 R^{23} は独立して炭素原子数1～4のアルキル基のいずれかを表す。Aは、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- を表す。)

21. 上記少なくとも二成分からなる光重合性開始剤のうち、上記光重合開始剤が、アリール系スルホニウム塩タイプを含み、上記光・熱重合開始剤が、一般式(I)、(II)又は(III)で示されるスルホニウム塩タイプの少なくとも一種を含む請求項20に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。

22. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤の少なくとも一種と、熱重合開始剤として下記化学式(VIII)と(IX)の少なくとも一種とを含む請求項19に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤。



23. 外在するエネルギー線を樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、

該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる、又は、該外在するエネルギー線を該樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、更に発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第2エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる樹脂組成物。

24. 上記樹脂組成物が、光重合開始剤と、光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーとを含む請求項23に記載の樹脂組成物。

25. 光重合開始剤と、光と熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤との少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含み、外在するエネルギー線を樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる、又は、該外在するエネルギー線を該樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、更に発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第2エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる樹脂組成物。

26. 上記少なくとも二成分からなる光重合開始剤が主にカチオン系又は全てカチオン系であり、さらにカチオン系光重合性オリゴマー若しくはカチオン系光重合性モノマーとを含む請求25に記載の樹脂組成物。

27. 上記カチオン系光重合オリゴマー若しくはカチオン系光重合性モノマーが、光重合性エポキシオリゴマー若しくは光重合性エポキシモノマーである請求項26に記載の樹脂組成物。

28. 上記光重合性エポキシオリゴマー若しくは光重合性エポキシモノマー

が、光重合性脂環式エポキシオリゴマー若しくは光重合性脂環式エポキシモノマーである請求項 27 に記載の樹脂組成物。

29. 上記光重合性脂環式エポキシモノマーが、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー 3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレートである請求項 28 に記載の樹脂組成物。

30. 上記樹脂組成物が光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーを含み、該光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマー 100 重量部に対し、該少なくとも二成分からなる光重合開始剤 0.5～6.0 重量部を含有し、且つ該少なくとも二成分からなる光重合開始剤を構成する光・熱重合開始剤／光重合開始剤の重量比が 1～4 である請求項 25 に記載の樹脂組成物。

31. 上記光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーが、カチオン系光重合性オリゴマー若しくはカチオン系光重合性モノマーである請求項 30 に記載の樹脂組成物。

32. エネルギー線遮蔽性物質、各種フィラー、有機成分の少なくとも一種を含有する請求項 23 に記載の樹脂組成物。

33. 光増感剤、反応性希釈剤及び光鋭感剤の少なくとも一種を加えた請求項 23 のいずれかに記載の樹脂組成物。

34. 請求項 1～4 のいずれかに記載の樹脂硬化方法によって硬化した硬化生成物。

35. 請求項 14 に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含む樹脂組成物を成形してなる成形体。

36. 請求項 23 に記載の樹脂組成物を成形してなる成形体。

37. 請求項 1～4 のいずれかに記載の硬化方法を可能にする樹脂組成物を含有する成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材、インキ又はトナー。

38. 請求項 14 に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含有する成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材、インキ又はトナー。

39. 請求項 23 に記載の樹脂組成物を含有する成形材料、繊維強化複合材

料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材、インキ又はトナー。

40. 請求項1～4のいずれかに記載の樹脂硬化方法を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

41. 請求項1～4のいずれかに記載の硬化方法を可能にする樹脂組成物を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

42. 請求項14に記載の少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含有する樹脂組成物を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

43. 請求項23に記載の樹脂組成物を利用し、成形材料、繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料、その他複合材料の成形物、接着剤、封止材、ワニス、塗料又はコーティング材の硬化物、インキ又はトナーの印刷物を製造する製造方法。

44. 上記製造方法が、繊維強化複合材料又は炭素繊維強化複合材料の製造方法であって、該繊維強化複合材料又は炭素繊維強化複合材料の製造方法が、ハンドレイアップ、スプレーアップ、フィラメントワインディング、テープワインディング、ロールワインディング、引き抜き成形及びロールプレス連続成形の少なくとも一種を利用する請求項40～43のいずれかに記載の製造方法。

45. 請求項23又は請求項25に記載の樹脂組成物を繊維強化又は強化繊維クロス材に含浸させるプリプレグの製造方法。

46. 外在するエネルギー線を請求項45に記載の製造方法により製造されたプリプレグの積層物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを該積層物の樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該自己発生エ

エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる、又は、該外在するエネルギー線を該積層物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを該積層物の樹脂組成物内部に自己発生させ、更に発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第2エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。

47. 外在するエネルギー線を三次元織物に含浸させた樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる、又は、該外在するエネルギー線を該樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、更に発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第2エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。

48. 外在するエネルギー線を繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修箇所に充填した樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種のエネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該自己発生エネルギー若しくは該自己発生エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる、又は、該外在するエネルギー線を該樹脂組成物に照射する際、該外在するエネルギー線源からのエネルギーとは別のある種の第1エネルギーを該樹脂組成物内部に自己発生させ、更に発生した第1エネルギーにより連続的に同種の第2エネルギーを発生させ、該樹脂組成物がエネルギー線遮蔽物質を含有するか否かに関わらず、該第1と第2エネルギー若しくは該第1と第

2 エネルギーと該外在するエネルギー線源からのエネルギーにより硬化させる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修方法。

49. 請求項45の製造方法により製造されたプリプレグを繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修箇所に張り付けた後、硬化させる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修方法。

50. 請求項45の製造方法により製造されたプリプレグを繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強箇所に張り付けた後硬化させ、硬化させる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強方法。

51. 強化繊維又は強化繊維クロス材を含ませた請求項23に記載の樹脂組成物を用い、繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強箇所に、該樹脂組成物をスプレーアップ又は刷毛塗りにて張り付け、硬化させる繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強方法。

52. 上記繊維材料が、炭素繊維である請求項40～51のいずれかに記載の方法。

53. 光重合開始剤と、光と熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤との少なくとも二成分からなる光重合開始剤を樹脂組成中に含有している材料を用いる請求項40、41、43～52のいずれかに記載の方法。

54. 上記樹脂組成物が、光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーと、少なくとも二成分からなる光重合開始剤とを含有し、該光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマー100重量部に対し、該少なくとも二成分からなる光重合開始剤0.5～6.0重量部を含有し、且つ該少なくとも二成分からなる光重合開始剤を構成する光・熱重合開始剤／光重合開始剤の重量比が1～4である請求項40～52のいずれかに記載の方法。

55. 上記光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーが、カチオン系光重合性オリゴマー若しくはカチオン系光重合性モノマーである請求項54に記載の方法。

56. 請求項40～43のいずれかに記載の製造方法によって成形されてなる成形体。

57. 請求項37～39のいずれかに記載の繊維強化複合材料又は炭素繊維

強化複合材料。

58. 請求項44に記載の製造方法により成形してなる成形物。

59. 請求項23～33のいずれかに記載の樹脂組成物を、強化繊維又は強化繊維クロス材に含浸させて製造されるプリプレグ。

60. 請求項59に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

61. 請求項23～33のいずれかに記載の樹脂組成物を三次元織物に含浸させた後、硬化させてなる繊維強化複合材料。

62. 請求項23～33のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補修箇所に充填するための補修用材料。

63. 繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物又は製造物の補強用材料であって、請求項23～33のいずれかに記載の樹脂組成物を含む繊維強化複合材料、建築物、建造物又は製造物の補強用材料。

64. 上記繊維材料が、炭素繊維である請求項37～39、56～63のいずれかに記載の材料又は成形物。

65. 光重合開始剤と、光と熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤との少なくとも二成分からなる光重合開始剤を樹脂組成中に含有する請求項37～39、56～64のいずれかに記載の材料又は成形物。

66. 上記樹脂組成物が光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーと、少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含有し、該光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマー100重量部に対し、該少なくとも二成分からなる光重合開始剤0.5～6.0重量部を含有し、且つ該少なくとも二成分からなる光重合開始剤を構成する光・熱重合開始剤／光重合開始剤の重量比が1～4である請求項37～39、56～64のいずれかに記載の材料又は成形物。

67. 上記樹脂組成物が光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマーと、少なくとも二成分からなる光重合開始剤を含有し、該光重合性オリゴマー若しくは光重合性モノマー100重量部に対し、該少なくとも二成分からなる光重合開始剤0.5～6.0重量部を含有し、且つ該少なくとも二成分からなる光重合開始剤を構成する光・熱重合開始剤／光重合開始剤の重量比が1～4である請求項36～38、56～64のいずれかに記載の材料又は成形物。

図 1

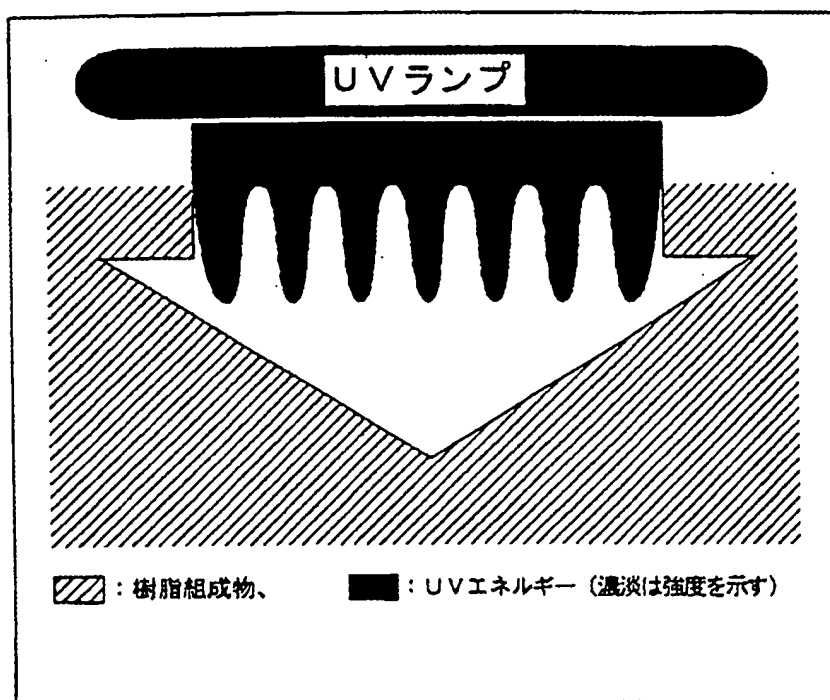


図 2

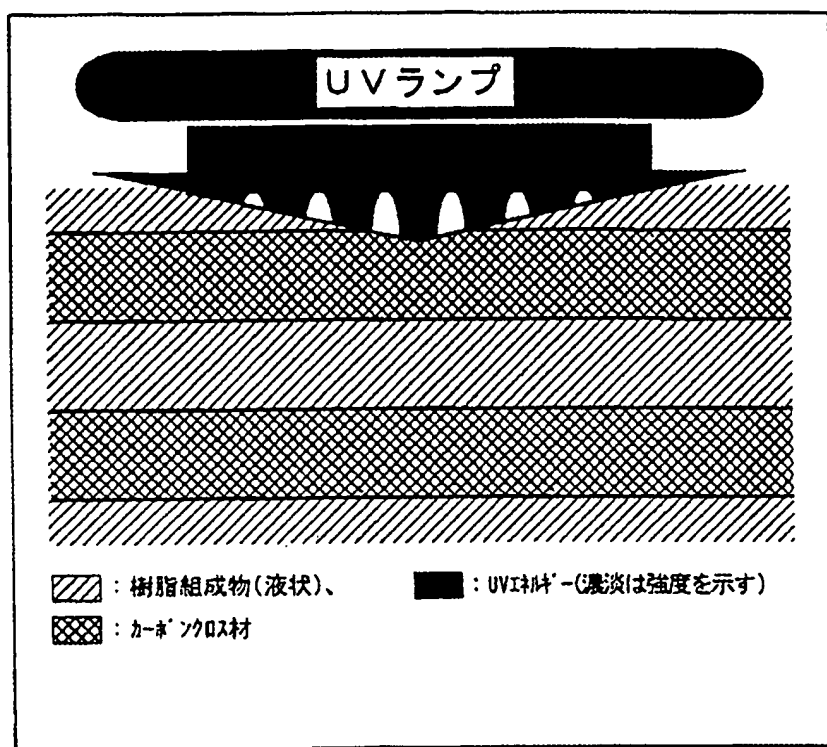


図 3

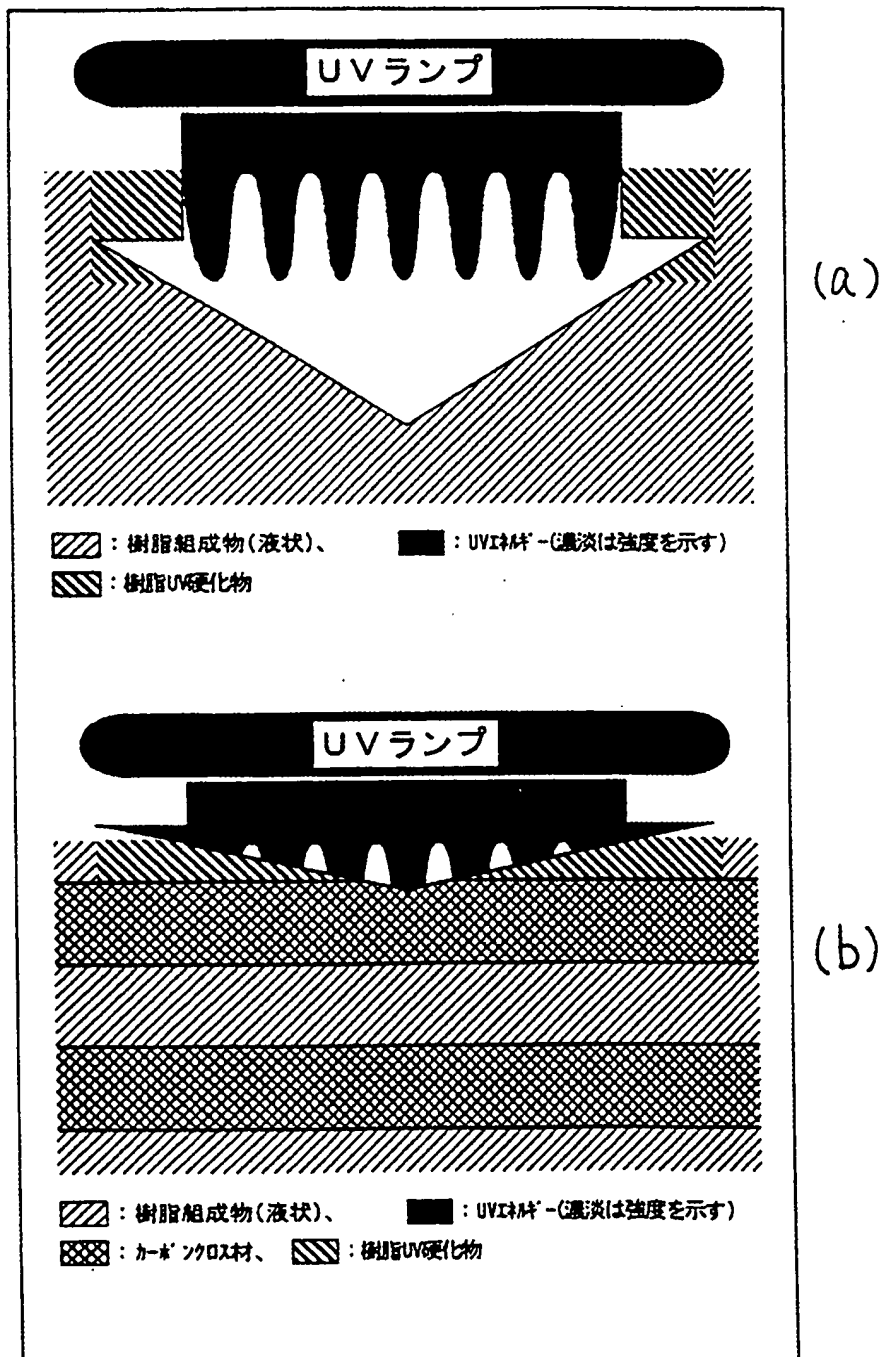


图 4

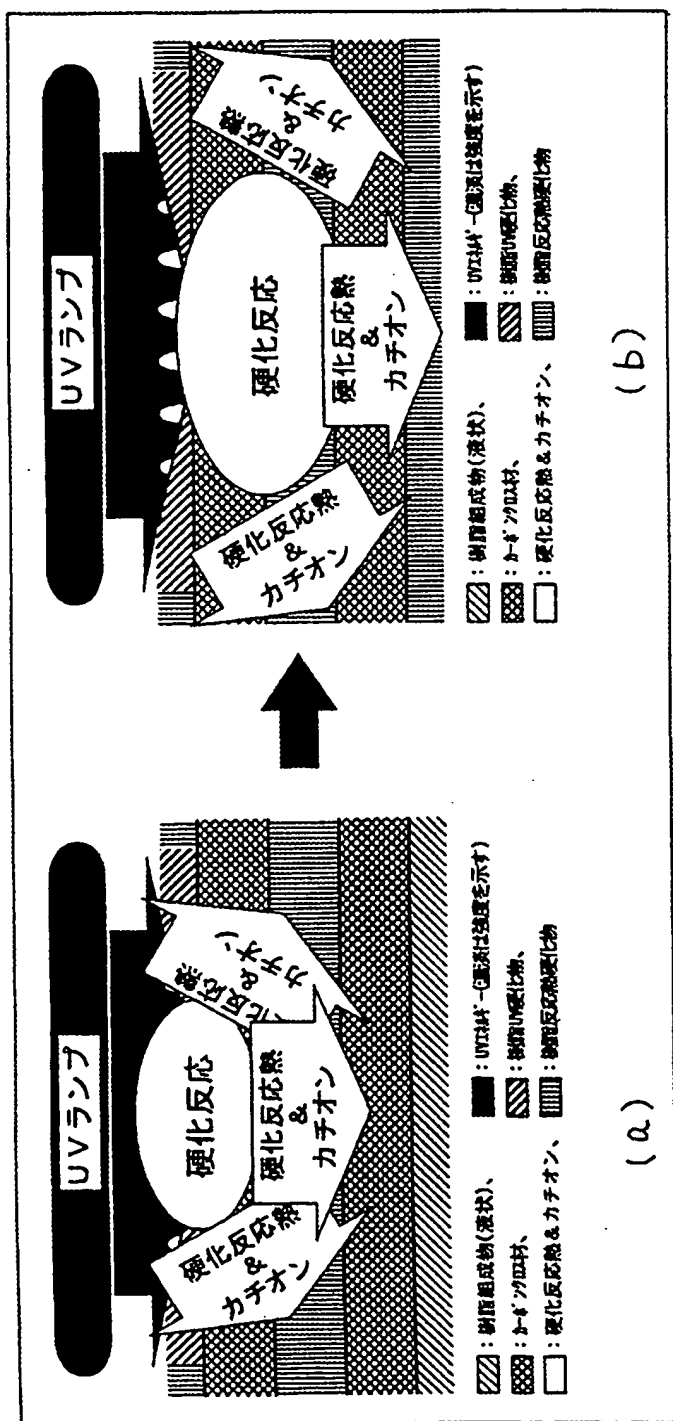
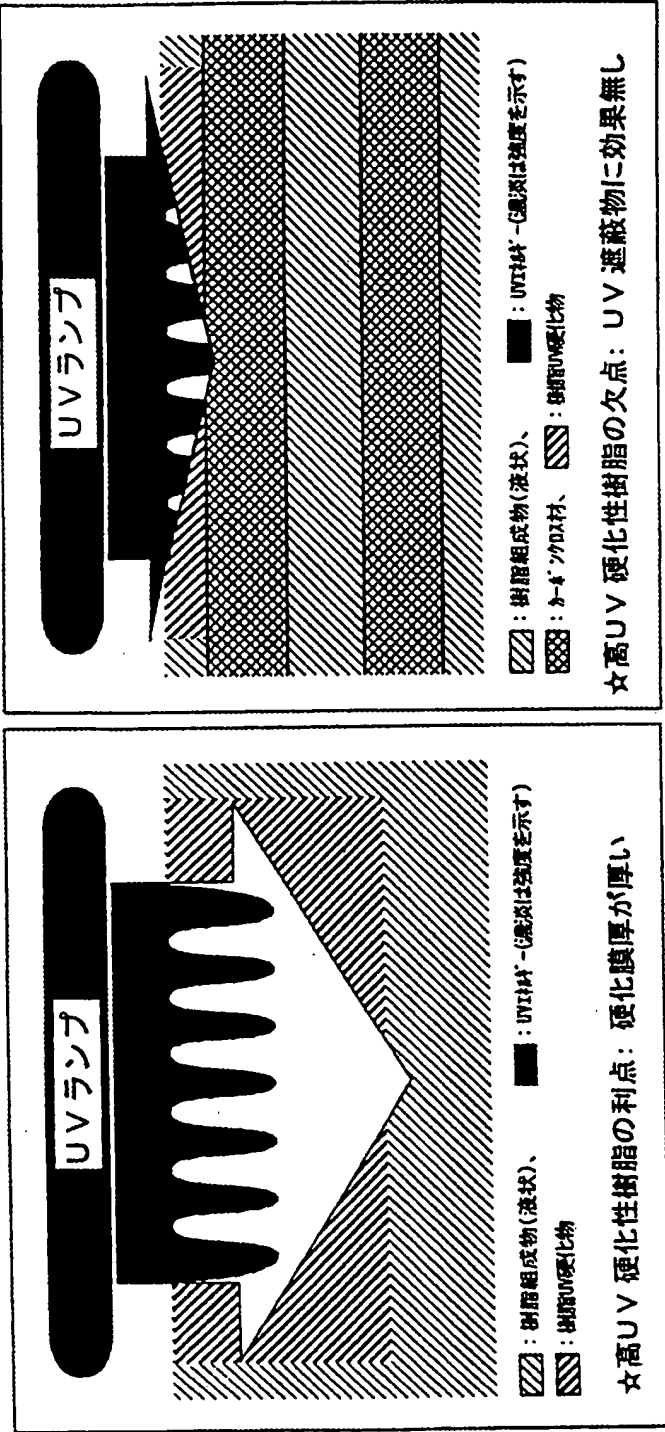


図 5



(b)

(a)

图 6

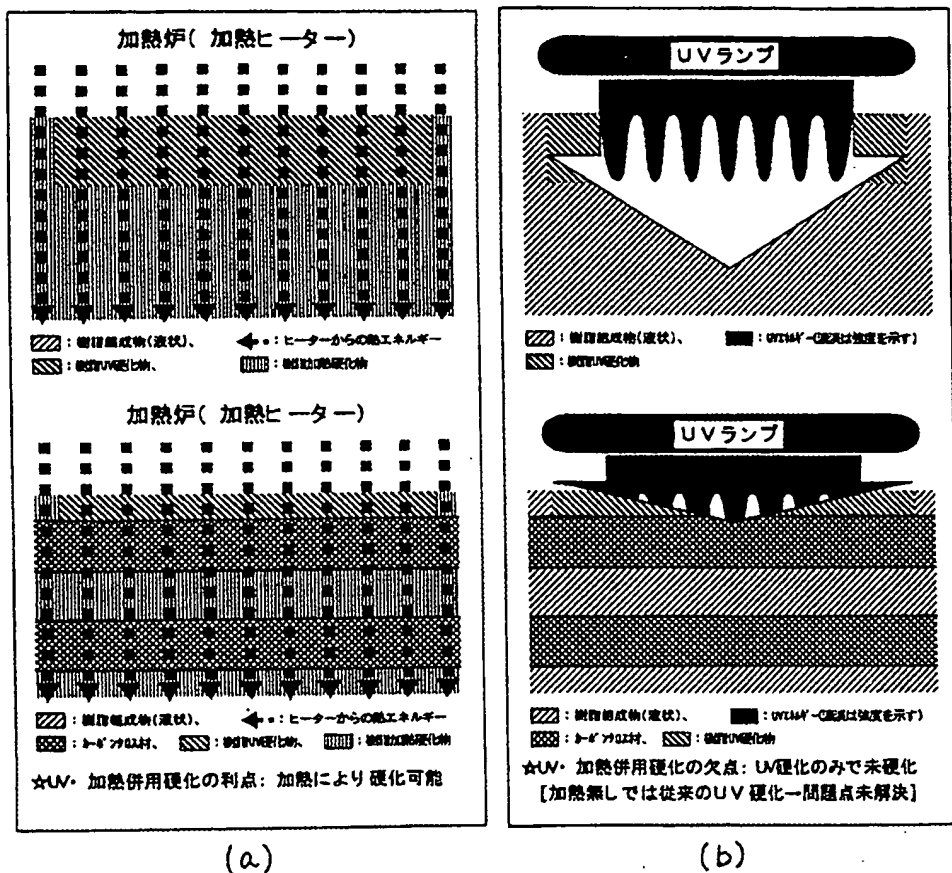
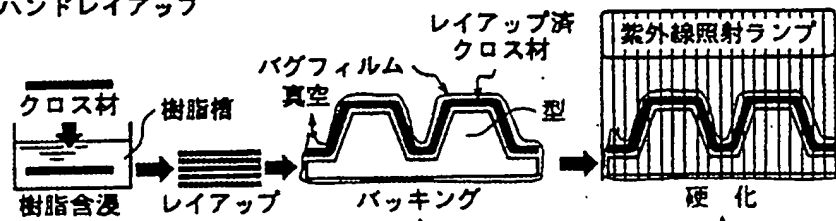


図 7

①レイアップ法(オートクレープ法)

・ハンドレイアップ



・スプレーアップ

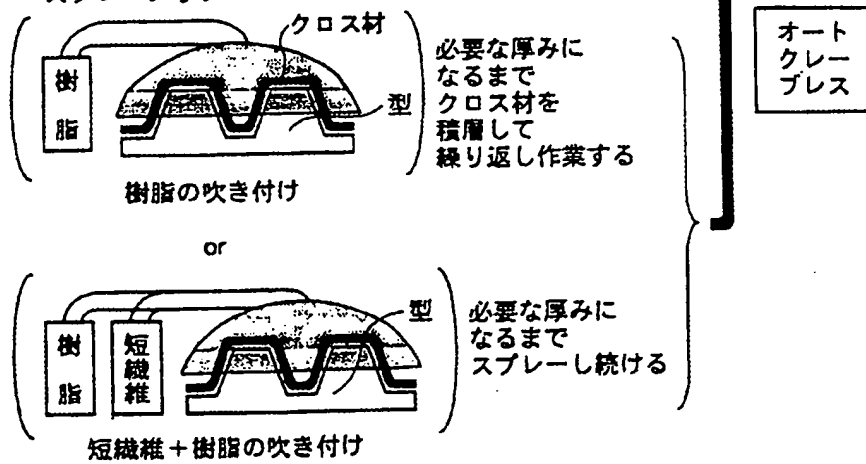
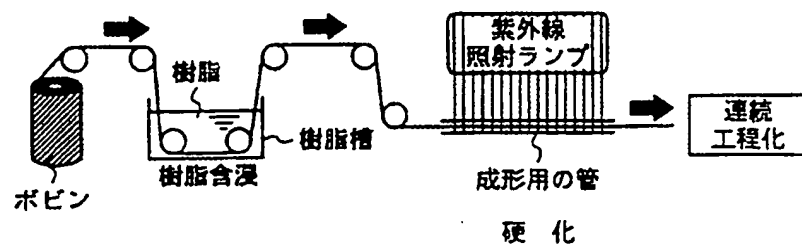
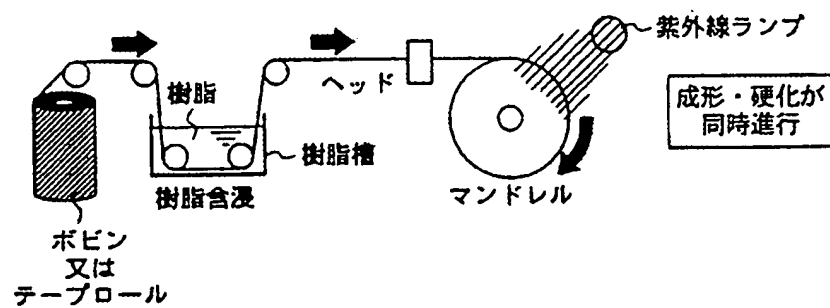


図 8

②引き抜き法



③フィラメント・テープ・ロール/ワインディング成形法



④ロールプレス連続成形法

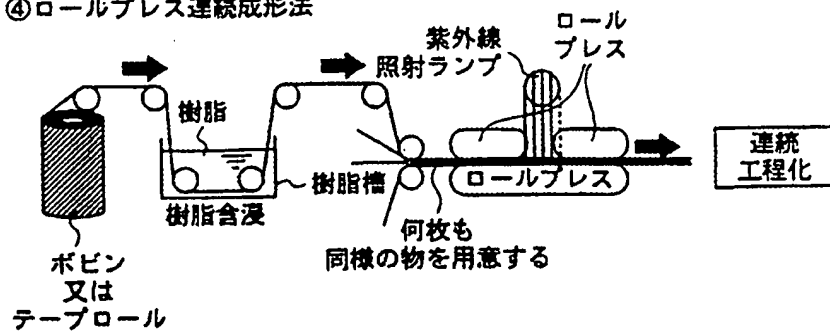


図 9

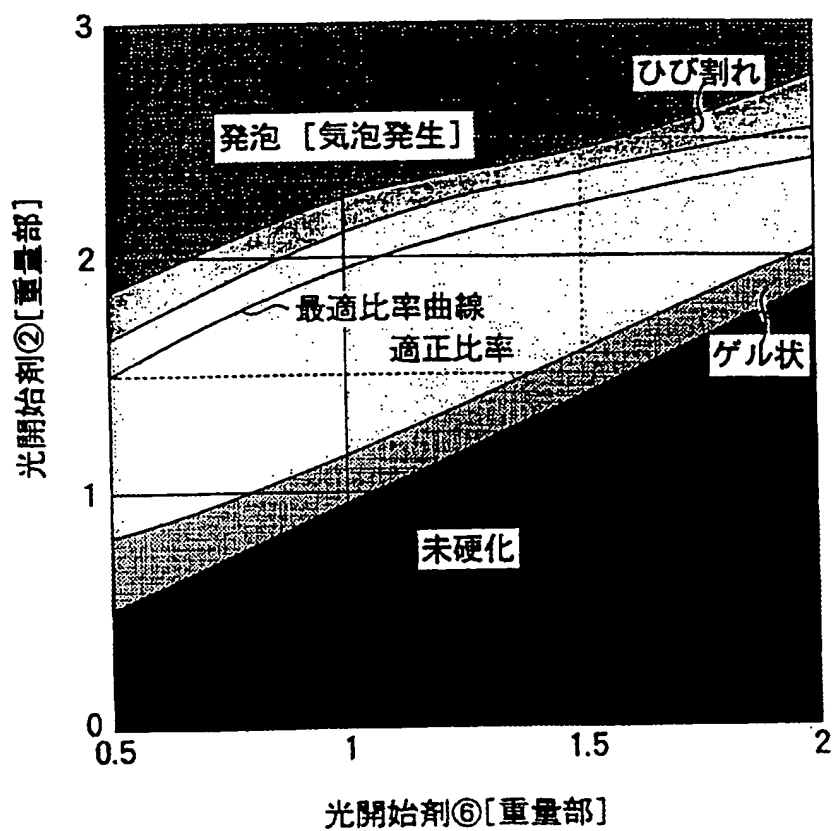


図 10

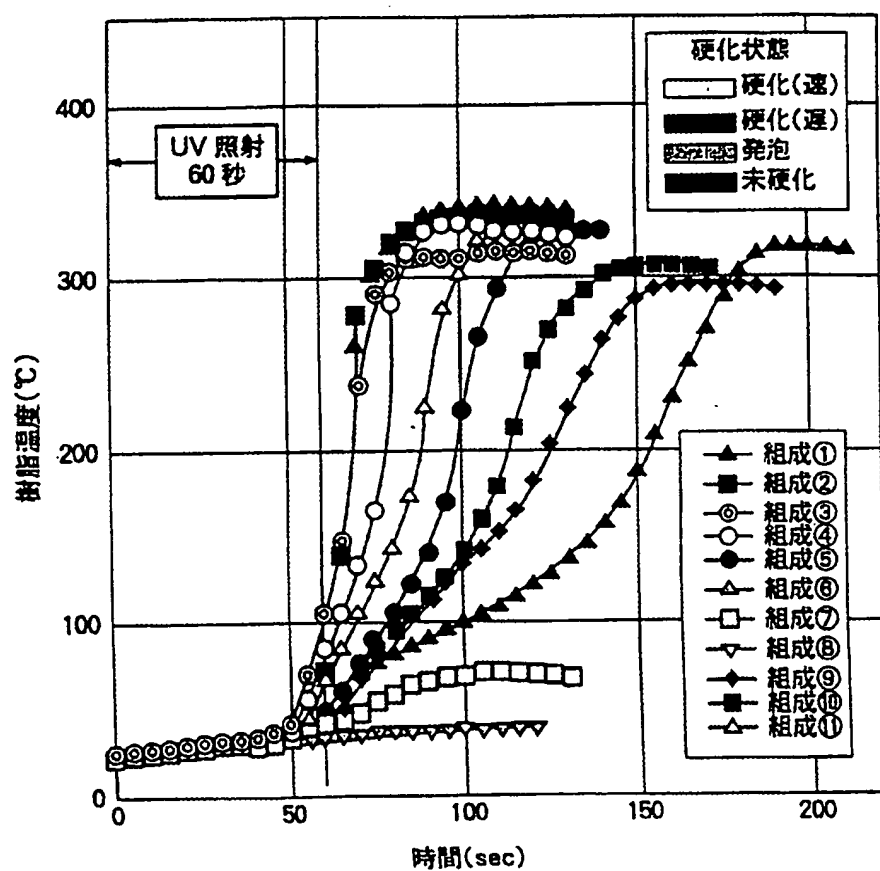


図 1 1

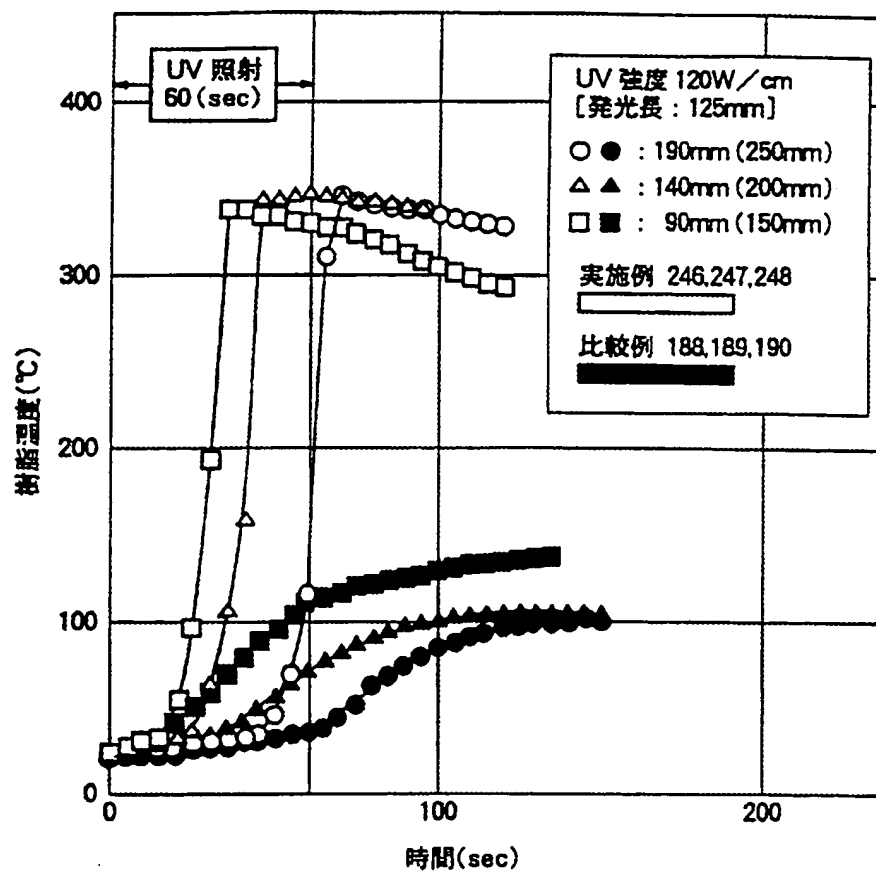
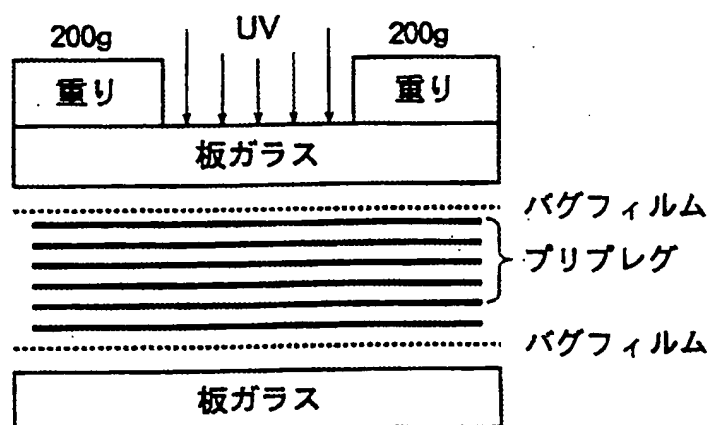


図 1 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08G59/40, C09D163/00, C09D4/00, C08J5/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C08G59/40-66, C09D163/00-10, C09D4/00-06, C08J5/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-12725, A (Toshiba Corp.), 21 January, 1986 (21. 01. 86), Claims (Family: none)	1-67
A	JP, 7-179572, A (Siemens AG.), 18 July, 1995 (18. 07. 95), Claims & EP, 504569, B1 & US, 5242715, A	1-67
A	JP, 10-24496, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 January, 1998 (27. 01. 98), Claims (Family: none)	1-67
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 25 January, 1999 (25. 01. 99)		Date of mailing of the international search report 2 February, 1999 (02. 02. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/04660

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁺ C08G59/40, C09D163/00, C09D4/00, C08J5/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁺ C08G59/40-66, C09D163/00-10, C09D4/00-06,
C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-12725, A (株式会社東芝), 21. 1月. 1986 (21. 01. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-67
A	JP, 7-179572, A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト), 18. 7月. 1995 (18. 07. 95), 特許請求の範囲&EP, 504569, B1&US, 5242715, A	1-67
A	JP, 10-24496, A (三菱重工業株式会社), 27. 1月. 1998 (27. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-67

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 01. 99

国際調査報告の発送日

02.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)